1949

A. V. DUMANSCHI

COLOIZII

EDITURA DE STAT

CUPRINSUL

Pag.

I. Obiectul chimiei coloizilor, desvoltarea și însemnătatea ei pentru celelalte discipline științifice și în tehnică 9
1. Obiectul chimiei coloizilor 9
2. Dispersiunea 11
3. Relația între gradul de dispersiune și însușirile sistemului 14
4. Importanța chimiei coloidale 19

II. Sisteme monodisperse. 22
1. Noțiuni despre dispersiunea sistemelor 22
2. Sedimentarea sub influența forței gravitației. Formula lui Stockes 22
3. Metoda centrifugării 27
4. Greutatea moleculară 30

III. Sisteme polidisperse. . . . . .
1. Analiza sistemelor polidisperse 34
2. Metoda sedimentării. 39
3. Metoda determinării presiunii hidrostatice 43

IV. Structura particulei coloidale. 47
1. Starea amorfă și starea cristalină 47
2. Analiza roentgenografică 48
3. Determinarea dispersiunii 53
4 Electronografia 55

V. Proprietăți optice. 57
1. Refracția luminii 57
2. Opalescența 59
3. Fenomenul lui Tyndall 62
4. Absorbția luminii (colorația) 67

Scanned with OKEN Scanner

VI. Ultra- și electronomicroscopia. 71
1. Ultramicroscopul 71
2. Supermicroscopul electronic 79

VII. Viscozitatea. 82
1. Noțiuni despre viscozitate 82
2. Viscozitatea solurilor 88

VIII. Forma particulelor 91

IX. Mișcarea browniană. 98
1. Noțiuni despre mișcarea browniană 98
2. Teoria mișcării browniene 100
3. Cercetarea experimentală a mișcării browniene 106
4. Experiențele lui Perrin 108
5. Fluctuația 111

X. Proprietățile solurilor, considerate ca soluții moleculare. . . 113
1. Difuziunea 113
2. Presiunea osmotică 119
3. Presiunea de vapori 120

XI. Tensiunea superficială și energia superficială. 122
1. Dispersiunea 122
2. Tensiunea superficială 123
3. Energia superficială 126
4. Influența temperaturii 127
5. Curbura suprafeței 129
6. Ecuația lui Thompson 131
7. Tensiunea superficială la limita între două lichide . . . 133
8. Tensiunea superficială la limita unui corp solid 135
9. Metodele de determinare a tensiunii superficiale . . . 137

XII. Tensiunea superficială și energia superficială a soluțiilor. Adsorbția. 141
1. Tensiunea superficială 141
2. Isoterma lui Gibbs 145
3. Structura stratului de adsorbție 151
4. Pelicula superficială 157
5. Structura polară a moleculelor 162
6. Isoterma lui Langmuir 165
7. Proprietățile peliculei superficiale 166

XIII. Emulsiile 168
1. Noțiuni despre emulsii 168
2. Emulsionarea 169

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

3. Emulgatorii și importanța lor . . . 171
4. Tipurile de emulsii . . . 172
5. Emulgatorii coloidali . . . 175
6. Câteva însușiri ale emulsiilor . . . 176
7. Emulsii concentrate . . . 178
8. Legile emulsionării . . . 179
9. Distrugerea emulsiilor . . . 181

XIV. Spumele . . . 183
1. Formarea spumelor . . . 183
2. Stabilizatorii de spume . . . 185
3. Rezistența spumei . . . 186
4. Colorația spumelor . . . 189

XV. Fenomene de adsorbție la limita solid-lichid și solid-gaz. 190
1. Isoterma lui Freundlich . . . 190
2. Isoterma lui Langmuir . . . 195
3. Adsorbția și forțele rețelei cristaline . . . 196
4. Activarea . . . 199
5. Influența solventului . . . 200
6. Adsorbția electroliților . . . 201
7. Adsorbția mai multor substanțe . . . 204
8. Adsorbția activată . . . 204
9. Influența temperaturii . . . 205
10. Tensiunea superficială a corpurilor solide . . . 206
11. Adsorbția gazelor . . . 207
12. Condensarea capilară . . . 210

XVI. Umectarea . . . 212
1. Suprafețe liofile și liofobe . . . 212
2. Căldura de umectare . . . 216
3. Flotația . . . 218

XVII. Sarcina electrică la limita între două faze. . . . 221
1. Potențialul electrodinamic . . . 221
2. Stratul dublu al lui Helmholz . . . 221
3. Potențialul electrocinetic . . . 223
4. Potențialele ε și ξ . . . 226
5. Electroosmoza . . . 227
6. Potențialul de curgere . . . 233
7. Electroforeza . . . 235
8. Sarcina electrică a solilor. . . . 239
9. Însușirile potențialului ζ . . . 240

Pag.

XVIII. Suspensiile 246
1. Stratul de adsorbție 246
2. Sarcina electrică și stabilitatea 248
3. Dispersiunea 251
4. Adsorbția de schimb 253

XIX. Fumuri, prafuri și ceți. 256
1. Aerosolurile 256
2. Structura și însușirile sistemelor aerodisperse 259

XX. Coagularea. 264
1. Coagularea și sedimentarea 264
2. Procesul coagulării. Teoria lui Smoluchovschi 265
3. Coagularea lentă 271
4. Regula lui Schulze-Hardy 273
5. Sistemele polidisperse 276
6. Gelatinarea la coagulare 278
7. Coagularea hidrosolurilor cu neelectroliți 280
8. Coagularea ortocinetică 281
9. Factorii care influențează coagularea 284

XXI. Fenomenele observate la coagularea solurilor liofobe cu electroliți 290
1. Acomodarea solurilor 290
2. Sarcina electrică a particulei 291
3. Hidratarea ionilor coagulanți 294
4. Antagonismul 296
5. Efectul termic 298
6. Schimbarea semnului sarcinii solurilor 298
7. Discordanța între datele experimentale și teoria adsorbției a lui Ferundlich 299
8. Reacțiile chimice ale particulelor coloidale 301
9. Importanța coeficientului de activitate a soluției . . . 303

XXII. Obținerea sistemelor disperse în medii lichide prin metoda peptizării 305
1. Noțiuni despre metodele de obținere a liosolurilor . . . 305
2. Formele peptizării 305
3. Regula precipitatului 311
4. Viteza de peptizare 313
5. Analiza fizico-chimică a peptizării 315
6. Solurile, ca electroliți 321

XXIII. Obținerea sistemelor disperse prin metode care sunt în legătură cu variația gradului de dispersiune. 324
1. Metoda dispersării 324

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

2. Metoda de condensare 327
3. Metodele chimice 332
4. Teoria lui Weimarn 342
5. Influența polarizării dielectrice a mediului asupra stabilității solurilor 344
6. Coloizii de protecție 349

XXIV. Metode pentru purificarea solurilor 354
1. Dializa și ultrafiltrarea 354
2. Electrodializa 359

XXV. Influența reciprocă a solurilor. 361

XXVI. Analiza capilară. 365

XXVII. Sisteme coloidale liofile. 368
1. Noțiuni despre coloizii liofili 368
2. Formarea și obținerea compușilor macromoleculari coloidali 370
3. Analiza roentgenografică 374
4. Structura moleculei proteinei 378
5. Disolvarea coloizilor liofili 382
6. Viscozitatea 383
7. Difuziunea și presiunea osmotică 387
8. Sarcina particulelor 391
9. Salifierea 394
10. Peptizarea 397
11. Solurile liofile ca electroliți 398
12. Starea isoelectrică 399
13. Echilibrul lui Donnan 403
14. Solvatarea (liofilia) 407
15. Tensiunea superficială 411
16. Activitatea optică 414

XXVIII. Starea de gel și proprietățile ei. 418
1. Trecerea în starea de gel 418
2. Structura gelurilor 421
3. Uscarea și hidratarea sistemelor geliforme. 425
4. Imbibarea 430
5. Viteza de îmbibare 431
6. Căldura de îmbibare 434
7. Presiunea de îmbibare 435
8. Influența electroliților și pH-ului mediului asupra îmbibării 437

Scanned with OKEN Scanner

Pag.

9. Influența structurii polare 440
10. Procesul uscării gelurilor 441
11. Variația formei la îmbibare și uscare 442
12. Schema procesului de îmbibare 444
13. Sinereza 446

XXIX. **Lichidul legat adsorbtiv în sistemele coloidale** 448
1. Variația proprietăților mediului de dispersiune la suprafața particulei disperse 448
2. Structura sferei apoase 450
3. Apa legată și hidrofilia 453

XXX. **Sistemele geliforme ca medii** 457
1. Geluri și soluri 457
2. Inelele lui Liesegang 459

Scanned with OKEN Scanner

Filiala Iași

I. OBIECTUL CHIMIEI COLOIZILOR, DESVOLTAREA ȘI INSEMNĂTATEA EI PENTRU CELELALTE DISCIPLINE ȘTIINȚIFICE ȘI IN TEHNICĂ

1. OBIECTUL CHIMIEI COLOIZILOR

Incă alchimiștilor le era cunoscut faptul, că în anumite condiții se pot obține sisteme, analoage soluțiilor, din substanțe practic insolubile în lichidul dat. Astfel, se cunoșteau soluții apoase, absolut clare și intens colorate, de aur, sulf, etc. Apoi se cunoșteau suspensiile și emulsiile multor substanțe, suspensii și emulsii care erau foarte stabile, care nu precipitau și care și ele se asemănau prin însușirile lor cu soluțiile.

Intr'o serie de lucrări din sec. al XVIII-lea se pot găsi puncte de vedere juste cu privire la asemenea soluții de compuși anorganici. Astfel, în anul 1774, Marquet scria că tincturile de aur, care se întrebuințau în medicină, reprezintă aur divizat atât de fin, încât el pare că s'a transformat în lichid. M. Faraday considera, în anul 1857, soluția de aur metalic ca o suspensie foarte dispersă.

Incepând din anul 1861, cu cercetarea acestor soluții s'a ocupat Graham. Determinând viteza de difuziune și difuziunea prin membrană, Graham a arătat că substanțele care difuzează ușor sunt acelea care cristalizează ușor, în timp ce acele substanțe care difuzează încet și nu străbat membranele animale, nu cristalizează. Prin metoda difuziunii prin membrane (dializă), a fost studiată sistematic o serie de soluții și substanțele care le compuneau au fost împărțite în două clase: acelea care difuzează ușor, nu sunt reținute de dializor și cristalizează au fost denumite cristaloizi iar substanțele care difuzează încet, sunt separabile prin dializă, nu cristalizează și se separă sub forma unei mase amorfe (cleioase), au fost denumite coloizi.

Soluțiile de aur, de sulf, de albastru de Berlin și de acid silicic, ca și un mare număr de substanțe organice (caseina, cleiul, amidonul ș. a.) au fost trecute la coloizi.

Mărimea energiei superficiale depinde de forța superficială și de mărimea suprafeței.

Să presupunem că avem V cm³ de substanță într'o porțiune a cărei suprafață este, S cm². E clar că divizând porțiunea în părticele mici, vom mări suprafața totală, fără să modificăm volumul substanței, și cu cât vor fi mai mici particulele, cu atât mai mare va fi mărimea totală a suprafeței S. Totuși, suprafața totală nu depinde numai de gradul de mărunțire — dispersiune — ci de cantitatea de substanță luată și de forma geometrică a particulelor. Pentru a se elimina influența cantității de substanță luată, se determină suprafața specifică S_0, care este egală cu suprafața totală, împărțită la V — volumul substanței luate.

$$S_0 = \frac{S}{V} \qquad (1)$$

sau, cu alte cuvinte, se determină mărimea suprafeței, corespunzătoare la 1 cm³ de substanță.

Pentru o particulă de formă cubică (muchia cubului = 1 cm) vom avea:

$$S_0 = 6$$

Pentru o particulă sferică având volumul de 1 cm³, suprafața specifică va fi egală cu:

$$S_0 = 4{,}86.$$

In acest din urmă caz, diametrul sferei este egal cu 1,24 cm.

Dacă un cub, care are volumul de 1 cm³ se sparge în cuburi cu muchia $a = \frac{1}{\nu}$ cm, atunci se obțin ν^3 cuburi, a căror suprafață specifică este:

$$S_0 = 6\left(\frac{1}{\nu}\right)^2 \nu^3 = 6\nu = \frac{6}{a}$$

Un calcul analog se poate face și pentru o sferă cu volumul de 1 cm³. La divizarea ei în particule, fiecare particulă se consideră ca fiind o sferă cu diametrul a și vom obține o suprafață specifică egală cu

$$S_0 = \frac{4{,}86}{a}$$

Aceste rezultate pot fi generalizate și pentru sistemele dispersе, formate din particule de orice formă geometrică:

$$S_o = \frac{S}{V} = K\frac{1}{a},$$

în care K este un coeficient, care depinde de forma geometrică a particulei, iar a — dimensiunea particulei.

Din ecuațiile de mai sus rezultă că, la divizarea particulei, suprafața specifică S_o crește direct proporțional cu mărimea $\frac{1}{a}$. Wo. Ostwald a propus ca raportul $\frac{S}{V}$ să fie denumit **grad de dispersiune** a sistemului. Totuși, e mai just a se socoti ca grad de dispersiune mărimea invers proporțională cu mărimea particulei, adică

$$\Delta = \frac{1}{a}.$$

Astfel, **gradul de dispersiune** al sistemului (în cele ce urmează vom spune pe scurt „dispersiunea") este o mărime invers proporțională cu mărimea particulei, măsurată în centimetri. Noțiunea de „dimensiune a particulei" are un sens bine definit numai pentru sferă. In acest caz ea va coincide cu diametrul. In cazul particulelor care au o formă oarecare, mărimea acestui parametru va depinde de direcția după care se măsoară. O asemenea particulă poate fi asimilată cu o sferă, dar această particulă sferică arbitrară trebue să efectueze un travaliu identic cu travaliul particulei reale. In acest caz, diametrul particulei sferice arbitrare se numește diametru **echivalent.**

E clar că atunci când forma particulei diferă mult de forma sferică, diametrul ei echivalent va depinde de metoda lui de determinare.

Dimensiunea particulei se determină ușor, cercetând de pildă, iuțeala de sedimentare a particulei în lichid: iuțeala de sedimentare a unei particule sferice depinde de raza particulei, de greutatea ei și de viscozitatea mediului. Pentru o substanță dată, dispersată în lichid, iuțeala de sedimentare a particulelor sferice e cu atât mai mică, cu cât e mai mare gradul de dispersiune. In cazul unei particule neregulate, de pildă de formă lamelară, iuțeala de sedimentare depinde și de modul cum cade particula: pe lat sau pe muchie. In primul caz, iuțeala de sedimentare va fi mai mică și diametrul echivalent calculat va fi mai mic decât în cazul al doilea.

Pe baza noțiunilor despre dispersiune se poate spune că, în general, energia superficială a unui sistem dispers variază proporțional cu dispersiunea. In cazul particulelor de aceeași formă și când forma e pe cât posibil de simplă, mărimea particulei și dispersiunea sunt invers proporționale. Noțiunea de dispersiune ne dă posibilitatea de a clasifica, pe baza acestui considerent, o serie de sisteme în ordinea crescândă a dispersiunii lor.

Dispersiunea atomică și moleculară va fi de ordinul 10^8 dat fiind că dimensiunea moleculei $a = 10^{-8}$ cm. Dispersiunea cuprinsă între limitele dela 10^5 până la 10^3 face parte din dispersiunea microscopică, fiindcă particulele la care mărimea parametrului transversal e de ordinul $a = 10^{-5}$ până la 10^{-3} cm. se disting ușor la microscop. Domeniul de dispersiune cuprins între limitele dela 10^7 până la 10^5 face parte din dispersiunea coloidală.

Considerând sistemele din acest punct de vedere, nu se face o diferențiere netă între dispersiunea microscopică și cea moleculară și astfel devine posibil a studia variația proprietăților sistemelor în funcție de dispersiunea părților lor componente.

Adaptarea în știință a termenului de „grad de dispersiune", a permis să se studieze și să se coordoneze sistematic, din acest punct de vedere, un număr foarte mare de sisteme foarte diferite, care până atunci păreau că nu pot fi comparate (soluri, suspensii, turbureli, roce, aliaje, materiale poroase ș. a.).

3. RELAȚIA INTRE GRADUL DE DISPERSIUNE ȘI INSUȘIRILE SISTEMULUI

Odată cu schimbarea gradului de dispersiune Δ se schimbă și proprietățile sistemului; pentru anumite intervale de dispersiune sunt caracteristice anumite însușiri ale materiei, corespunzătoare gradului de dispersiune considerat.

Să studiem câteva exemple.

Reprezentând grafic (fig. 1) variația mărimii σ a tensiunii superficiale a unei particule cu creșterea dispersiunii, vom obține curba 1, care arată că la un grad mic de dispersiune a sistemului tensiunea superficială e constantă, scăzând la o dispersiune mare și dispărând complect în cazul particulelor dispersate molecular.

In mod analog se poate reprezenta variația energiei superficiale a unui sistem dispers, egală cu $A_o = S_o\sigma$. In acest caz energia superficială (curba 2) crește la început cu creșterea dispersiunii, atâta timp cât tensiunea superficială rămâne constantă, iar când gradul de dispersiune se apropie de cel molecular — ea scade brusc. De aici rezultă clar că energia superficială specifică atinge

un maximum în sistemele coloidale, ceeace este foarte caracteristic pentru aceste sisteme. Această dependență a fost găsită de autor [1]) în anul 1913.

Mai târziu, Wo. Ostwald, [2]) a arătat că o serie de însușiri ale coloizilor sunt funcțiuni ale dispersiunii. Variația acestor proprietăți decurge fie monoton, (numai crescând sau numai descrescând) sau are un maximum sau un minimum, corespunzător unui anumit grad de dispersiune. Foarte des, aceste maxime și minime corespund unui grad de dispersiune coloidal.

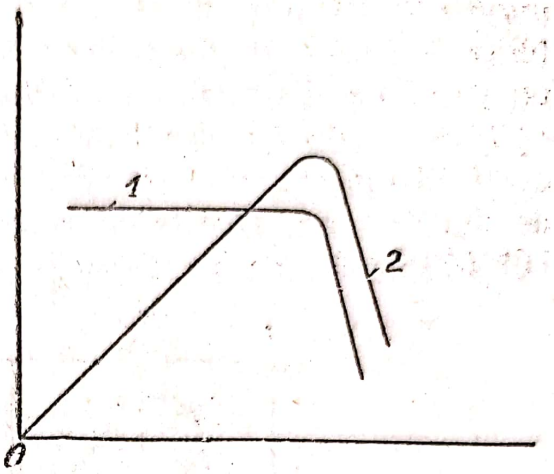


Fig. 1. — Relația între energia superficială și gradul de dispersiune.
1. Curba variației tensiunii superficiale.
2. Curba variației energiei superficiale.

Coloratia hidrosolurilor metalice depinde de gradul de dispersiune: hidrosolurile coloidale de argint capătă pe măsura micșorării dimensiunii particulelor, colorații albastru-închis (indigo), violete, roșii și galbene, în timp ce ionii de argint în soluție sunt incolori. Hidrosolul de aur e și el de diverse culori, în funcție de mărimea particulelor: solurile roșii sunt puternic dispersate, solurile albastre au particule de dimensiuni mai mari. Coloratia (la iluminare) a solurilor de aur are un maxim la un grad mediu de dispersiune coloidală (fig. 2).

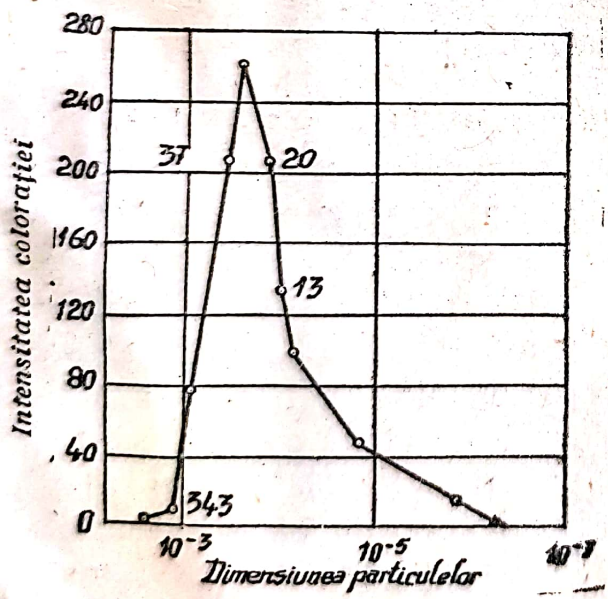


Fig. 2. - Intensitatea coloratiei aurului în funcție de gradul de dispersiune.

Capacitatea de acoperire a coloranților depinde deasemenea de gradul de dispersiune [3]).

Toate exemplele citate fac parte din soluțiile coloidale, dar din particule dispersate coloidal

1) A. Dumanschi, Despre soluțiile coloidale, 8, Chiev, 1913.
2) Wo. Ostwald, Știința despre coloizi, electrotehnica și cataliza heterogenă (traducere), 16-38, L. 1932.
3) F. Hebler, K. Z. 41, (1927); R. Heller u. H. Novack, K. Beih 13, 61 (1920).

Scanned with OKEN Scanner

se formează nu numai soluţii lichide, ci şi unele corpuri solide, ca de pildă aliajele.

Aliajul este un sistem complex de dispersiune, care se compune din grăunţi cristalini de diferite mărimi. Se ştie că rezistenţa aliajelor depinde de dispersiunea componenţilor lui. Există un grad de dispersiune optim, la care aliajul posedă proprietăţi optime — de ex. duritatea. In fig. 3 este reprezentată diagrama durităţii materialului, obţinut din praf de carbon cu diferite grade de dispersiune. Duritatea maximă corespunde unei dispersiuni de 10^6 (dimensiunea particulei $= 10^{-6}$ cm.) adică domeniului coloidal.

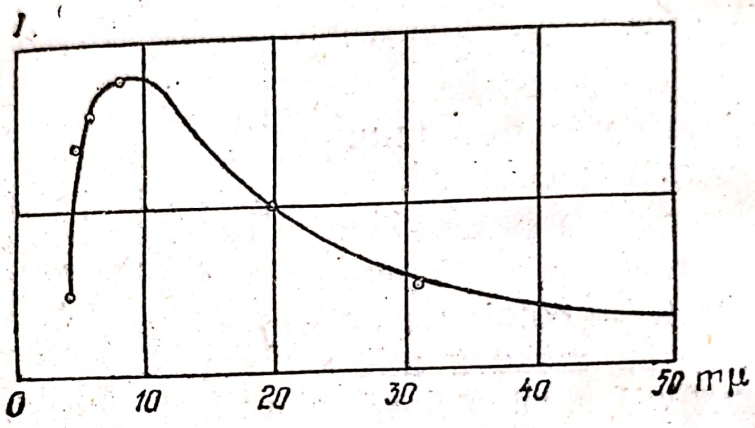


Fig. 3. — Variaţia durităţii materialului obţinut din praf de cărbune în funcţie de gradul de dispersiune al materialului.

Este interesantă cercetarea efectuată de Clark şi Aborn [1]) asupra dependenţei dintre activitatea unui catalizator de platină şi gradul lui de dispersiune. Un catalizator heterogen influenţează viteza de reacţie prin suprafaţa sa; s'ar părea că mărirea gradului de dispersiune ar trebui să influenţeze necondiţionat viteza reacţiei chimice. Totuşi, experienţele au arătat că, în realitate iuţeala de reacţie este limitată de o dimensiune optimă a particulelor. Şi acest fapt este un exemplu, care ne arată că există o relaţie între gradul de dispersiune şi proprietăţile sistemului [2]).

Din cele expuse, rezultă că, privind coloidul ca o substanţă care se găseşte la un anumit grad de dispersiune, vom obţine un indiciu, nu întâmplător, ci complect real, asupra valorii maxime sau minime a diferitelor lui proprietăţi. Acesta este motivul pentru care se vorbeşte despre dispersiunea coloidală, ca despre o stare caracterizată printr'o serie de proprietăţi, care se eviden-

1) F. K. Mayer, Realizări în chimie (traducere) 2.560 (1933).
2) P. D. Dancov JFH; 4, 330 (1933); Taylor a. Rideal, catalysis in Theory and Practice, 383, L., 1926.

ţiază mult mai slab sau lipsesc complect la sisteme cu un grad de dispersiune diferit.

Unui alt grad de dispersiune îi vor corespunde şi alte proprietăţi.

Sistemele cu dispersiune coloidală se află la limita între dispersiunea moleculară şi sistemele cu un grad mare de dispersiune. O asemenea poziţie determină şi explică pe deplin formarea sistemelor dispersate coloidal la trecerea sistemelor omogene (dispersate molecular) în sisteme heterogene, lucru care se observă foarte bine la trecerea din starea gazoasă în starea lichidă sau la disolvarea a două lichide nemiscibile, adică în momentul când sistemul omogen (gazul sau lichidul) se descompune în două faze, despărţite printr'o suprafaţă de separaţie (gaz-lichid, lichid-lichid). In apropierea temperaturii critice, la trecerea unui gaz în lichid (înainte de apariţia meniscului), se obţine un strat intermediar, care iese în evidenţă nu numai printr'o viscozitate mare, dar şi prin însuşiri elastice [1]). Este deasemenea cunoscut, că la temperatura critică se observă o turbureală care indică prezenţa unui sistem dispersat coloidal [2]).

In exemplul fenol-apă, la temperatura critică de disolvare se poate observa nu numai o emulsie albă-lăptoasă, care se obţine uşor la temperaturi joase, dar şi o opalescenţă deosebită, caracteristică sistemelor coloidale — galbenă, în lumina care o străbate şi albastră, în lumina reflectată; particulele acestui sistem sunt foarte mici, invizibile la microscop [3]). Wo. Ostwald [4]) a atras atenţia asupra formării sistemelor coloidale în punctul critic.

La disolvarea cristalelor, când sistemul heterogen cristale-lichid trece într'un sistem omogen-soluţie, au fost observate la ultramicroscop particule coloidale care dispar repede. Acelaş lucru s'a observat şi în procesul invers — cristalizarea. Aceasta înseamnă, că şi în acest punct de trecere apare, ca stare intermediară, un sistem dispersat coloidal.

Foarte des, începătorii, aplicând principiul dispersiunii şi cercetând proprietăţile substanţei în funcţie de gradul ei de dispersiune, fac o greşală care constă în faptul că ei nu cercetează îndeajuns care este gradul de dispersiune al sistemului care se studiază. Astfel, cercetând starea coloidală, se studiază proprietăţile obişnuite ale moleculelor care compun substanţa, uitând că pe noi ne interesează nu proprietăţile chimice obişnuite, caracteristice

1) P. Hein, Z. Phys. Ch. 86, 385 (1914).

2) A. Einstein, Ann. Phys, 33, 1275 (1910); M. Smoluchovschi. Ann. Phys. 25, 205 (1908).

3) Ch. Füchtenbauer Z. Phys. Ch. 48, 552 (1904).

4) Wo. Ostwald K. Z., 1, 331 (1907), 63, 61 (1933).

moleculelor, ci însușirile corespunzătoare dispersiunii coloidale a substanței.

Deaceea, cercetând o substanță în stare coloidală, trebue îndreptată atenția asupra particularităților inerente dispersiunii coloidale. Nu trebue uitat, însă, că înafară de aceasta, aici se vor studia și însușirile fizice și chimice obișnuite, inerente structurii moleculare a substanței.

In sistemele coloidale, gradul de dispersiune are aceeași importanță ca și greutatea moleculară în chimie: ca și greutatea moleculară, care, cu toată importanța ei în chimie nu poate determina toate însușirile substanței, așa și gradul de dispersiune al sistemelor coloidale nu poate determina toate însușirile sistemelor.

In cele ce urmează vom avea de-a-face în special cu sisteme disperse, compuse dintr'o substanță dispersată, care se găsește într'un mediu oarecare (solid, lichid sau gazos). Să convenim a denumi faza mărunțită — fază dispersă, iar mediul în care se află — mediu de dispersiune. In tab. 1 e indicată clasificarea (după Freundlich) a sistemelor disperse. (In tabelă nu sunt menționate fumurile, căci ele reprezintă un sistem mai complex — un amestec de ceață și praf).

Tabela 1

CLASIFICAREA SISTEMELOR DISPERSE
(După Freundlich)

Mediul de dispersiune	Faza dispersă	Denumirea sistemului
gaz	lichid	ceață, aerosoli.
gaz	solid	praf, aerosoli.
lichid	gaz	spume, emulsii gazoase.
lichid	lichid	emulsii, liosoli.
solid	gaz	spume solide, corpuri poroase.
solid	lichid	emulsii solide, în parte liogeluri.
solid	solid	pirosoli, suspensii, solide, aliaje.

S'au cercetat mai sus cazurile, în care faza dispersă e despărțită în particule separate, a căror formă se apropie de forma sferei echivalente. Dar se poate imagina că substanța să se dispersează unidimensional, de ex. în direcția lățimii și grosimii, în timp ce în lungime ea păstrează dimensiunile inițiale. Un asemenea caz are loc când o porțiune de substanță se desface în fire. Firul este un sistem puțin dispersat în direcția lungimii și mult

dispersat în celelalte două direcții. Astfel de sisteme disperse sunt foarte multe la număr, exemplul cel mai răspândit este fibra, întrebuințată în industria textilă. Mai este posibil încă un caz de dispersiune unidimensională, când dispersiunea se face numai într'o singură direcție, obținându-se astfel plăci, pelicule. Făcând, de ex., un balon de săpun, noi dispersăm unidimensional soluția de săpun, transformând-o în peliculă.

Suprafața specifică se determină în aceste cazuri printr'un parametru care corespunde gradului maxim de dispersie și se raportează la unitatea de volum a fazei. Astfel, pentru fire, pe care ni le vom închipui în formă de cilindru de rază r și de lungime l vom avea:

$$S_o = \frac{2\pi rl}{\pi r^2 l} = \frac{2}{r}$$

iar pentru pelicule:

$$S_o = \frac{2lp + 2lh + 2ph}{lph} = 2\frac{lp + lh + ph}{lph}$$

în care l e lungimea, p lățimea și h grosimea peliculei.

Având în vedere că dispersiunea se face în direcția h, mărimea h va fi foarte mică în comparație cu mărimile l și p. Deaceea, mărimile lh și ph se pot neglija față de mărimea lp; atunci:

$$S_o = \frac{2\ lp}{l\ ph} = \frac{2}{h}.$$

Pornind dela noțiunea de dispersiune unidimensională, spumele se pot considera (și aceasta este mai just) ca un lichid dispersat în gaz sub formă de peliculă, iar nu ca un gaz dispersat în lichid, așa cum este indicat în tabloul 1.

4. IMPORTANȚA CHIMIEI COLOIDALE

Acum 50 de ani, când a început să apară noțiunea despre o nouă disciplină științifică — chimia coloidală, care pentru mulți era pe atunci de neînțeles, D. I. Mendeleev, în cartea sa intitulată „Principiile chimiei", arată că problemele puse de această știință trebue considerate ca probleme importante și primordiale ale științelor naturale, ele fiind de mare importanță pentru toată fizica și chimia.

D. I. Mendeleev scria, că, dat fiind faptul că părțile cele mai importante ale organismului sunt constituite din coloizi, se poate

considera că multe laturi ale fenomenelor specifice care caracterizează organismul se vor lămuri odată cu desvoltarea cunoștințelor despre coloizi.

In acest fel a prevăzut însemnătatea științei care se năștea, mintea luminată a cercetătorului naturii D. I. Mendeleev, în timp ce mulți alții nu puteau înțelege importanța ei.

Intr'adevăr, studiul sistemelor disperse a avut o influență hotărîtoare asupra lămuririi definitive a unei probleme atât de generale ca stabilirea teoriei cinetice a materiei.

Mișcarea cinetică a moleculelor putea fi numai prevăzută pe baza unei serii de fenomene și de considerente teoretice, dar această mișcare nu a putut fi observată direct.

Chimia coloidală a dat ultramicroscopul, care a permis vederea particulelor, nu cu mult mai mari decât moleculele mari și observarea mișcării lor cinetice — așa zisa mișcare browniană, în soluri. Studiul acestei mișcări a arătat că ea este analoagă cu mișcarea moleculară. Prin observarea ei a fost verificată valoarea constantei N, numărul lui Avogadro.

Inventarea supermicroscopului electronic a permis o pătrundere și mai adâncă în lumea moleculelor și chiar și observarea configurației moleculelor proteinelor.

Sistemele disperse posedă o mare suprafață de separație, cu o mare rezervă de energie superficială : a fost îndreptată o mare atenție către acest domeniu uitat al fizicei. Chimia coloidală a pretins un studiu detaliat al fenomenelor de adsorbție. Studiul energiei superficiale și al fenomenului de adsorbție, strâns legat de aceasta, s'a transformat în domenii mari, de sine stătătoare ale fizicei și chimiei. Lucrările importante ale lui Gibbs, Freundlich, Langmuir, Silov, Fajans, au apropiat fenomenele de adsorbție de fenomenele chimice.

Inafară de metodele ultramicroscopiei, chimia coloidală a dat și alte metode noi, care au avut o mare importanță pentru desvoltarea celorlalte științe. Astfel, metoda ultracentrifugării a permis rezolvarea problemei referitoare la greutatea moleculară a proteinelor, la configurația moleculelor lor, lucru pe care nu-l puteau face metodele clasice ale chimiei fizice.

Chimia coloizilor are o importanță foarte mare în desvoltarea științelor biologice, chiar prin însuși faptul că lichidele și țesuturile care compun organismul sunt sisteme coloidale. Procesele cele mai complexe, care sunt în legătură cu viața organismelor, decurg în sisteme coloidale.

Meteorologii studiază cețurile, norii, prafurile atmosferei ca aerosisteme disperse.

Geologii, având de-a-face cu un sistem dispers — rocele — au recunoscut încă de pe timpul lui van Bemmelen (1880) că este necesar de a se studia din punctul de vedere al chimiei coloidale, fenomenele care au loc în roce și acest studiu a însemnat un mare pas înainte în desvoltarea științei solurilor (K. Gedreuz).

Însușirile mineralelor, ale materialelor de construcții și ale aliajelor se studiază din punct de vedere al dispersiunii.

Agronomia și medicina, având de-a-face în primul rând cu substanțe coloidale, utilizează actualmente, într'o mare măsură, studiile despre soluri și geluri.

Tehnica se interesează des de sistemele coloidale și, în general, de sistemele disperse.

La prelucrarea tehnologică se pot conferi diverselor materiale, prin schimbarea gradului de dispersiune, însușirile dorite, ca de ex.: cauciucului, pielei, celulozei ș. a.

Schimbarea gradului de dispersiune folosește deasemenea și la prepararea emulsiilor tehnice, a spumelor, a suspensiilor.

Când în produse se găsesc sisteme coloidale nedorite, acestea trebue îndepărtate. Aceasta se face de pildă la rafinarea sucurilor din industria zahărului, la distrugerea emulsiilor din țiței, la curățarea de praf a gazelor din cuptoarele metalurgice ș. a.

Chimia coloidală găsește aplicații în tehnologia industriei alimentare, a cauciucului, a pielăriei, ca și la fabricarea lacurilor și coloranților, a ceramicei ș. a.

Meritul chimiei coloidale constă în faptul că a atras atenția asupra variației proprietăților substanțelor în funcție de dispersiunea lor și a arătat că sistemele cu un grad de dispersiune mai mic decât cel molecular și mai mare decât cel microscopic, posedă însușiri deosebite; lucrul acesta n'a fost observat înainte de către fizicieni și chimiști.

Wo. Ostwald [1]) a împreunat într'un mod foarte fericit toate aceste structuri ale gradului de dispersiune coloidal sub denumirea de metastructuri.

---

1) Wo. Ostwald, K. Beih. 42, 109, (1935); traducere, Succesele chimiei 5, 687 (1936).

II. SISTEME MONODISPERSE

1. NOȚIUNI DESPRE DISPERSIUNEA SISTEMELOR

Având în vedere mărimea particulelor, sistemele disperse pot fi împărțite în următoarele categorii :

1. Suspensii și emulsii (pentru liosisteme): prafuri și cețuri (pentru aerosisteme), care au particule cu un diametru mai mare de 0,2 μ

2. Lio și aerosoluri, care au particule cu diametrul cuprins între 0,2 și 0,001 μ

3. Moleculele cristaloizilor în soluțiile adevărate, a căror particule au un diametru cuprins între 0,1 și 1 $m\mu$.

Există multe metode de determinare a dispersiunii. Cea mai răspândită este metoda bazată pe cercetarea iuțelii de deplasare a unei particule sub influența unei forțe oarecare constante, ca de pildă: forța centrifugă sau a atracției universale. O serie de metode se bazează pe cercetarea fenomenelor optice și electronice (ultramicroscopia, electronoscopia), pe cercetarea fenomenelor cinetice, pe ultrafiltrare, etc.

La studiul dispersiunii nu trebue uitat că faza dispersă poate fi formată fie din particule de aceeași mărime — sisteme monodisperse, fie din particule de diferite mărimi — sistem polidispers. Ultimul se întâlnește mult mai des.

2. SEDIMENTAREA SUB INFLUENȚA FORȚEI GRAVITAȚIEI. FORMULA LUI STOCKES

Ne vom opri în primul rând asupra metodelor bazate pe aplicarea fomulei lui Stockes unor particule care se află într'un mediu vâscos și care se găsesc sub influența unei forțe, îndreptate într'o direcție anumită.

O particulă sferică de rază r care sedimentează sub acțiunea forței de gravitație cu accelerația g e supusă unei forțe motrice.

Scanned with OKEN Scanner

$$f_1 = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\delta_K - \delta\right) g, \qquad (2)$$

în care δ_K = densitatea particulei coloidale și δ = densitatea mediului de dispersiune.

Având în vedere că mișcarea particulei se produce într'un mediu vâscos (de viscozitate η), forța de frecare f_2, egală după Stockes cu

$$f_2 = 6\pi\eta ru \qquad (3)$$

se va opune forței de atracție. Iuțeala de sedimentare u care crește cu timpul, va produce o creștere a forței de frecare f_2 (care se opune mișcării), forța de gravitate f_1, rămânând constantă. In momentul când cele două forțe se vor egala, va avea loc egalitatea:

$$f_1 = f_2 = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\delta_K - \delta\right) g = 6\pi\eta ru;$$

$$2r^2 (\delta_K - \delta) g = 9\eta u \qquad (4)$$

După ce forțele se vor egala, particula va sedimenta cu o iuțeală constantă u până când va atinge fundul vasului.

Egalitatea (3), dedusă de Stockes, împreună cu egalitatea (2) permite determinarea razei particulei sferice în funcție de viteza de sedimentare u. Intr'adevăr, din ecuația (4) vom avea:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2g}} \cdot \sqrt{\frac{u\eta}{\delta_K - \delta}}, \qquad (5)$$

sau înlocuind pe g cu 981,

$$r = 0{,}06773 \sqrt{\frac{u\eta}{\delta_K - \delta}} \qquad (5a)$$

Ecuația lui Stockes a fost dedusă pentru cazul unor sfere atât de mari, încât lichidul, în comparație cu ele, putea fi considerat ca un mediu continuu. Reinhanum (1910) și J. Perrin (1910) au arătat că această ecuație poate fi aplicată și în cazul sferelor de dimensiunile ce ne interesează.

Legea lui Stockes pretinde ca particulele să aibă forma sferică; totuși majoritatea sistemelor noastre disperse nu satisface această cerință esențială. Dacă emulsiile au particule sferice, atunci la suspensii e greu să ne așteptăm la forme absolut sferice. De pildă, argilele au particule în formă de lamele.

Scanned with OKEN Scanner

Particulele solurilor au o formă foarte variabilă : ea variază între forma sferică și forma de bastonașe. Apoi s'a mai observat că particulele pot avea nu numai o structură continuă, ci și spongioasă ; aceasta s'a observat mai ales la **particulele secundare**, adică la acelea care s'au format prin unirea a două particule primare, cu structură continuă.

In consecință, determinarea razei după formula lui Stockes (5) nu dă o valoare reală, ci o rază efectivă oarecare a unei particule de aceeași masă de substanță, care se deplasează cu aceeași iuțeală. O asemenea rază se numește rază echivalentă ; trebue reținut că în multe cazuri, avem de-a-face tocmai cu această mărime.

Sub acțiunea gravitației, particulele mărunte sedimentează foarte încet (tab. 2 și 3), ceeace arată că această metodă poate fi aplicată numai în cazul particulelor mari.

Tabela 2

Sedimentarea particulelor metalice în apă

$\delta_K = 10;\ \eta = 0,015$

r	u	$v_u = \tau_o$
10^{-3} cm = 10 μ	1,706.10^{-1} cm/sec.	5,86 sec.
10^{-4} „ = 1 μ	1,706.10^{-3} „	9,8 min.
10^{-5} „ = 100 mμ	1,706.10^{-5} „	16 ore
10^{-6} „ = 10 mμ	1,706.10^{-7} „	68 zile
10^{-7} „ = 1 mμ	1,706.10^{-9} „	19 ani

Tabela 3

Sedimentarea particulelor minerale în apă

$\delta_K = 2,7\ ;\ \eta = 0,015$

r	u	$v_u = \tau_o$
10^{-3} cm = 10 μ	3,223.10^{-2} = cm/sec,	31,03 sec.
10^{-4} „ = 1 μ	3,223.10^{-4} = „	51,7 min.
10^{-5} „ = 100 mμ	3,223.10^{-6} = „	86,2 ore
10^{-6} „ = 10 mμ	3,223.10^{-8} = „	359 zile
10^{-7} „ = 1 mμ	3,223.10^{-10} = „	100 ani

In aceste tabele se dă mărimea $\frac{1}{u} = \tau_o$, care indică în ce timp

o particulă de rază dată se va cufunda la o adâncime de 1 cm. Acest timp se numește **timpul de sedimentare.** Din valorile indicate reiese că, în cazul particulelor grele ($\delta_K = 10$) practic nu se pot determina prin metoda sedimentării (folosind gravitația) particule cu raza mai mică de 50 mμ, iar în cazul particulelor ușoare se pot determina particule cu raza egală cu cca 100 mμ. La particulele cu greutatea specifică mică, de pildă, ca cea a substanțelor organice (cca 1,5) determinarea devine și mai grea.

Se poate determina viteza de sedimentare a unei particule separate în funcție de mărimea ei, observând mișcarea particulei la microscop sau ultramiscroscop. Asemenea cercetări au fost efectuate de Svedberg și Estrup [1]) asupra mercurului, dispersat electric în apă și asupra unor emulsii.

Pentru determinarea vitezei de sedimentare se poate observa mișcarea nu numai a unei singure particule, ci a întregii mase, ceeace de multe ori e mult mai ușor, căci în acest caz observarea nu necesită întrebuințarea microscopului sau a ultramicroscopului, ci se poate face cu ochiul liber. Dacă avem de-a-face cu sisteme monodisperse, atunci toate particulele sedimentează sub formă de coloană continuă, cu aceeași iuțeală, lăsând la suprafață mediul de dispersiune liber.

Să cercetăm în ce mod decurge fenomenul de sedimentare. Să presupunem că într'un cilindru (fig. 4) se găsește un sol (suspensie), a cărui înălțime e egală cu H. După un timp oarecare τ din cauza sedimentării particulelor, se formează deasupra solului care sedimentează un strat transparent de mediu de dispersiune, liber de particule, având înălțimea *h*.

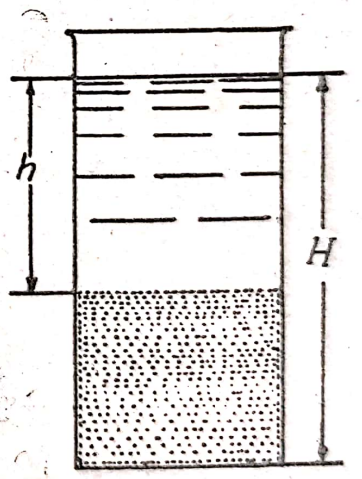


Fig. 4. — Sedimentarea particulelor unei suspensii.

Cunoscând *h* și τ, vom găsi iuțeala de sedimentare $u = \frac{h}{\tau}$; înlocuind pe *u* în formula (5), vom afla raza *r*.

Prin această metodă, J. Perrin [2]) a determinat (1908-1910) gradul de dispersiune al unei soluții de cauciuc.

Autorul a determinat cu această metodă dispersiunea hidrosolului As_2S_3; experiența a durat 1534 zile (dela 6.XII.1911 până la 19.II.1916) iar viteza de sedimentare rămânea tot timpul con-

1) Th. Svedberg u K. Estrup, K. Z. 9,259 (1911).
2) J. Perrin, K. Beih, 1, 221 (1910).

stantă, egală cu 0,030 cm. pe zi[1]). Această experienţă arată că soluriile pot păstra mult timp gradul lor de dispersiune invariabil.

Aplicând formula lui Stockes, trebue reţinut că în unele cazuri se observă abateri, şi anume:

1. Particulele situate în apropierea pereţilor sedimentează neregulat; această sedimentare neregulată se observă (după Lorenz) la distanţe de ordinul câtorva zeci de microni;

2. Particulele care se depun sub formă de strat gros (nor) sedimentează, după cum a arătat Smoluchovschi, cu o iuţeală diferită de iuţeala de sedimentare a unei particule izolate, care cade liber.

In loc de a determina viteza de sedimentare se poate determina viteza de formare a stratului de substanţă ce sedimentează pe fundul vasului. Să presupunem că turnăm într'un cilindru un sol (o suspensie) până la o înălţime H de fund (vezi fig. 4) şi, fie cantitatea de fază dispersă cuprinsă în acest volum, egală cu A. Sub influenţa forţei de gravitaţie, particulele se vor depune la fund cu o iuţeală constantă u. Dacă vom nota cu p cantitatea de substanţă care s'a depus la fund într'un timp τ, atunci, în fiecare unitate de timp, sedimentul se va mări cu o cantitate constantă egală cu

$$\frac{dp}{d\tau} \; gr$$

Viteza de formare a sedimentului $\frac{dp}{d\tau}$ este direct proporţională cu viteza de sedimentare u, cu cantitatea de substanţă dispersată A şi invers proporţională cu înălţimea coloanei H, adică

$$\frac{dp}{d\tau} = k \frac{Au}{H} \text{ sau } dp = k \frac{Au}{H} \, d\tau$$

Integrând, vom obţine cantitatea de sediment care s'a depus la fund într'un timp τ egală cu

$$p = k \frac{Au}{H} \tau \qquad (6)$$

E uşor de dovedit că $k = 1$. Pentru aceasta vom considera cazul când particulele cele mai de sus se vor depune la fund. Aceasta se va întâmpla într'un interval de timp

1) A. Dumanschi, K. Z., 26, 98 (1925).

$$\tau_1 = \frac{H}{u}$$

E clar că atunci când $\tau = \tau_1$

$$\frac{dp}{d\tau} = 0 \text{ şi } p = A$$

Inlocuind valorile lui p şi τ_1 în ecuaţia *(6)* vom avea

$$A = k\,\frac{Au}{H} \cdot \frac{H}{u}, \text{ de unde } k = 1.$$

Determinând din ecuaţia (4) valoarea u şi înlocuind-o în (6), vom avea :

$$p = \frac{2}{9} \cdot \frac{A}{H} \cdot \frac{\delta_K - \delta}{\eta} \cdot g r^2 \tau \qquad (7)$$

de unde se poate determina uşor r, cunoscând cantitatea de substanţă p, care s'a sedimentat într'un timp τ

$$r = \sqrt{\frac{9p}{2g\tau}} \cdot \sqrt{\frac{H\eta}{A(\delta_K - \delta)}} = 0{,}0677 \cdot \sqrt{\frac{H\eta}{A(\delta_K - \delta)} \cdot \frac{p}{\tau}} \qquad (7a)$$

3. METODA CENTRIFUGĂRII

Dat fiind faptul că sedimentarea sub acţiunea forţei de gravitaţie se face încet, ceeace rezultă clar din tab. 2 şi 3, şi că din această cauză nu se aplică decât la particule relativ mari, autorul a propus încă din anul 1912 [1]) utilizarea centrifugei.

Mai târziu, Svedberg [2]) a construit (1923) aşa numita ultracentrifugă, care a permis determinarea mărimii particulelor coloidale cu un mare grad de dispersiune.

Construcţia centrifugei lui Svedberg a permis să se fotografieze automat, în anumite momente cuva cu solul conţinut în ea şi să se observe pe fotografie iuţeala de sedimentare a particulelor coloidale. Din fig. 5 se vede cum sedimentează particulele colorate de aur ; stratul incolor şi transparent al mediului de dispersiune e nehaşurat. Înălţimea, variabilă cu timpul a acestui strat transparent, permite, ca şi în cazul precedent, calcularea razei particulei care sedimentează.

---

1) Dumanschi, K. Z. 12, 6 (1913); Disertaţie, Chiev, 1913.
2) Th. Svedberg, Chimia coloizilor (traducere) M. 1930.

Prima centrifugă a lui Svedberg a permis determinarea particulelor de aur până la 20 mμ; a doua, mai perfecționată, denumită ultracentrifugă, a permis să se lucreze cu particule de 2 mμ. Actualmente s'au cercetat cu ajutorul ultracentrifugei, hidrosolurile proteinelor [1]) și s'a determinat atât dimensiunea particulei, cât și greutatea moleculară a proteinelor și a sărurilor acizilor macromoleculari (săpunurilor [2]).

Ultracentrifuga dă o accelerație de 100.000 ori mai mare decât accelerația gravitației terestre. In anul 1934, Svedberg a

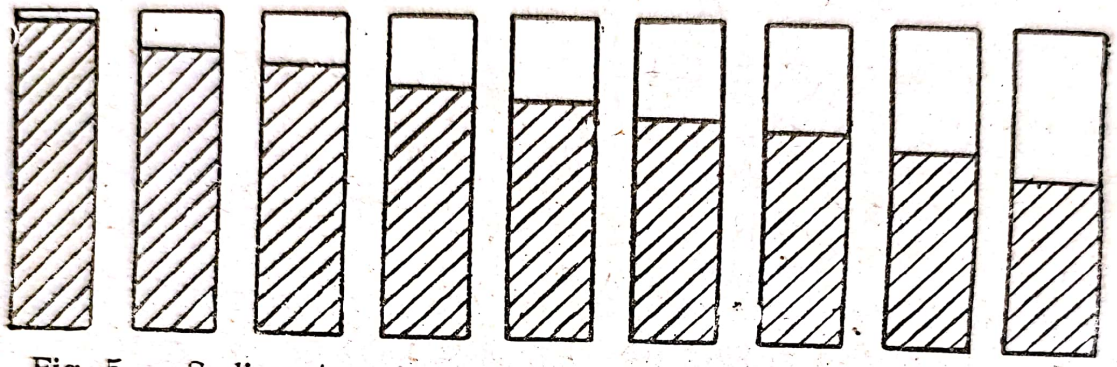


Fig. 5. — Sedimentarea consecutivă a solului de aur într'o cuvă.

construit o ultracentrifugă care dă o accelerație egală cu 900.000 g. Pentru ca să ne putem face o idee de câte ori micșorează ultracentrifuga timpul de sedimentare $\tau = \frac{1}{u}$, vom determina din formula (4) mărimea u. Vom avea:

$$u = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} g \, (\delta_K - \delta) \tag{8}$$

Inlocuind pe g cu valoarea 100.000 g = 9.800.000 vom găsi pentru mărimea u_1 valoarea:

$$u_1 = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2}{\eta} (\delta_K - \delta) \cdot 9.800.000;$$

de unde

$$\tau_1 = \frac{1}{u_1} = 0{,}00001 \, \frac{1}{u} \text{ sau } \tau_1 = \tau \cdot 10^{-5}$$

1) Th. Svedberg, J. Phys. et Radium, VII, 2, 227 (1931). Ch. Rev. 14, 1 (1934).

2) W. J. Mc. Bain a Laing, M. E. Mc. Bain, Proc. Roy. Soc. London (A) 139, 26 (1933).

Scanned with OKEN Scanner

In tabelele 2 şi 3 este indicat că duratele de sedimentare pentru particulele de 1 mμ la = 10, sunt de 19 ani, iar la $\delta_K = 2{,}7$ — de 100 ani. Prin întrebuinţarea ultracentrifugei, timpul se micşorează de 100.000 ori. Inafară de aceasta, construcţia ultracentrifugei este de aşa natură încât ea poate suporta o rotaţie îndelungată şi uniformă ; cuvele cu soluţii se află la o temperatură constantă şi există şi un dispozitiv pentru fotografierea automată.

Deducerea formulei de care s'a folosit Svedberg e deasemenea bazată pe aplicarea formulei lui Stockes. Această formulă s'ar obţine uşor din ecuaţia (2), prin înlocuirea acceleraţiei gravităţii g cu acceleraţia centrifugală. Totuşi, nu ne putem limita la aceasta, căci distanţa x a particulei care sedimentează, de axa de rotaţie $y\,z$, este o mărime variabilă (fig. 6). Din acest motiv, în acest caz, formula se deduce altfel.

Să presupunem că o particulă sferică de rază r se mişcă sub acţiunea forţei centrifuge, egală cu :

$$f_1 = \frac{4}{3}\,\pi\, r^3\,(\delta_K - \delta)\,\omega^2\, x$$

unde ω = viteza unghiulară. Iuţeala de mişcare a particulei este determinată de mărimea $\frac{dx}{d\tau}$; în consecinţă, forţa de frecare va fi egală cu :

$$f_2 = 6\,\pi\,\eta\, r\,\frac{dx}{d\tau} \qquad (9)$$

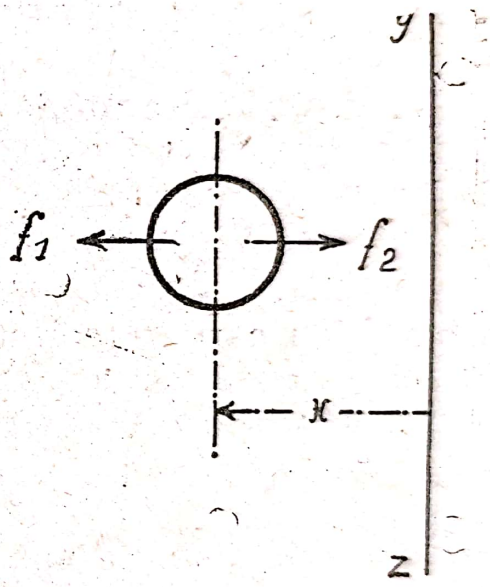


Fig. 6. — Schema mişcării unei particule sferice sub acţiunea forţei centrifuge.

Egalând f_1 cu f_2 vom determina $\frac{dx}{d\tau}$:

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{2}{9}\cdot\frac{r^2\,(\delta_K - \delta)}{\eta}\,\omega^2\, x$$

sau

$$\frac{dx}{x} = \frac{2}{9}\cdot\frac{r^2\,(\delta_K - \delta)}{\eta}\cdot\omega^2\, d\tau \qquad (10)$$

Ecuaţia (10) e complect analoagă cu ecuaţia (8). Integrând între limitele x_1 (poziţia particulei faţă de axa de rotaţie la începutul experienţei) şi x_2 (poziţia după intervalul de timp τ), vom avea :

Scanned with OKEN Scanner

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2}{9} r^2 (\delta_K - \delta) \frac{\omega^2}{\eta} \tau.$$

De aici se poate determina raza particulei:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{(\delta_K - \delta)\omega^2 \tau} \cdot \ln \frac{x_2}{x_1}} = \frac{3{,}2193}{\omega} \sqrt{\frac{\eta}{(\delta_K - \delta)\tau} \cdot \lg \frac{x_2}{x_1}} \quad (11)$$

Dela viteza unghiulară se poate trece la numărul de rotații n, înlocuind valoarea $\omega = 2\pi n$ în ecuația (11):

$$r = \frac{3{,}2193}{2\pi n} \sqrt{\frac{\eta}{(\delta_K - \delta)\tau}} \cdot \sqrt{\lg \frac{x_2}{x_1}} \quad (11\ a)$$

4. GREUTATEA MOLECULARĂ

Folosind ultracentrifuga, se poate determina greutatea micelară și greutatea moleculară a compușilor macromoleculari. Ea va trebui să fie egală cu greutatea unei particule, înmulțite cu $N = 6{,}06.10^{23}$ (numărul lui Avogadro).

Pentru a deduce formula greutății moleculare M, să găsim forța f, cu care o moleculă-gram de coloid se mișcă în mediul de dispersiune sub acțiunea forței centrifuge. Această forță este egală cu:

$$f = M\omega^2 x - A,$$

unde x este distanța particulei de axa de rotație, A — pierderea în greutate, datorită deslocuirii unui volum de lichid prin cufundarea a N particule de substanță în mediul de dispersiune, mărimea A fiind egală cu $MV\delta\omega^2 x$, unde V e volumul specific al substanței (volumul ocupat de 1 g. de particule) și δ densitatea mediului.

De unde

$$f = M(1 - V\delta)\omega^2 x$$

Forța f trebue să învingă forța de frecare, care conform ecuației (9) este egală cu

$$f_1 = 6\pi\eta r N \frac{dx}{d\tau}$$

unde r e raza particulei.

Scanned with OKEN Scanner

Dar, după cum va fi arătat ulterior (formula 54), are loc următoarea relație:

$$6\,\pi\eta r\,N = \frac{RT}{D}$$

unde R e constanta gazelor, T temperatura absolută și D constanta de difuziune.

De unde

$$f_1 = \frac{RT}{D}\cdot\frac{dx}{d\tau}$$

Știind că $f_1 = f$ vom avea

$$M\,(1 - V\delta)\,\omega^2\,x = \frac{RT}{D}\cdot\frac{dx}{d\tau}$$

Integrând, vom obține:

$$M\,(1 - V\delta)\,\omega^2\int_0^{\tau} d\tau = \frac{RT}{D}\int_{x_1}^{x^2}\frac{dx}{x}$$

De aici se poate calcula valoarea greutății moleculare:

$$M = \frac{RT}{D\,(1-V\delta)\,\omega^2\tau}\cdot \ln\frac{x_2}{x_1} \qquad (12)$$

Constanta de difuziune se determină printr'o experiență separată.

La particulele foarte mici, apropiate prin mărimea lor de moleculele mari (de ex. proteinele), trebue luată în considerare încă o forță — forța de difuziune — care se opune sedimentării particulelor. Svedberg a dat modul de calcul și pentru acest caz.

Incepând din anul 1930 Svedberg și colaboratorii săi au întreprins cu ajutorul ultracentrifugei cercetarea greutăților moleculare ale proteinelor și celulozei și au obținut valori mult mai probabile, decât cele ce au fost date de metodele fizico-chimice anterioare. In tab. 4 se indică unele din valorile găsite [1]).

1) Th. Svedberg u. K. O. Pedersen, Die Ultrazentrifuge, Theorie, Konstruktion und Ergebnisse (1940).

Tabela 4

Greutăţile moleculare ale unor compuşi macromoleculari (după Svedberg)

Substanţa	Solventul	Greutatea moleculară
acetil celuloza	acetona	$5.10^4 - 25.10^4$
nitroceluloza	„	$10.10^4 - 16.10^4$
metilceluloza	apa	$14.10^5 - 38.10^3$
celuloza	soluţie amoniacală de cupru	$2.10^5 - 3.10^5$
polistirol	cloroform	$3.10^4 - 27.10^4$
policloropren	clorură de butil	18.10^4
„	cloroform	$10 - 10^4$
cauciuc	eter, benzen	4.10^5
amidon	soluţie apoasă saturată de $ZnCl_2$	3.10^6
pectina din mere, pere, prune	apa	$25.10^3 - 35.10^3$
pectina din portocale	idem	$40.10^3 - 50.10^3$
caseina, după Hammersten	„ (pH = 6,8)	375256 ± 11.000
gaseina, după Van Slike	„ (pH = 0,8)	$7.10^4 \pm 10.10^4$
elobulina	„ (pH = 5,5)	138.10^3
excelsina	„ (pH = 4,2)	212.000 ± 5000.

In tab. 5 sunt indicate greutăţile moleculare şi razele moleculelor unor proteine.

Tabela 5

Greutăţile moleculare şi razele moleculelor substanţelor albuminoase

Substanţa	Originea	Greutatea moleculară	Raza moleculei în în $m\mu$
proteina	păr	35.000	2,18
albumina din ou	ouă de găină	34.500	2,17
hemoglobina	sânge de cal	68.000	moleculele nu sunt sferice
serum-albumina	idem	67.500	idem
serum-globulina	idem	103.800	molecule asimetrice
amandina	migdale	208.000	3,94
edestina	idem	208.000	3,94
legumina	vica	208.000	3,96
hemocianina	idem	2.000.000	12,0

Una din dificultăţile de construcţie ale ultracentrifugei cu turaţie mare a fost înlăturarea frecării pieselor ce se rotesc şi

a posibilității lor de încălzire. Aceasta limita mărirea ulterioară a turației.

In anul 1925, savanții francezi Henriot și Huguenard au dat principii noi pentru obținerea vitezelor mari de rotație, fără întrebuințarea lagărelor, care necesită ungere. Ei au arătat că rotorul centrifugei poate fi rotit cu mare viteză într'un vârtej de aer, obținut prin introducerea aerului comprimat în spațiul în care se găsește rotorul. Vârtejul obținut ridica rotorul, care astfel se găsea suspendat într'un curent de gaz și îl rotea cu o viteză enormă. In anul 1930 s'a construit pe acest principiu o ultracentrifugă, care dă 360.000 ture pe minut.

Inlocuind aerul cu hidrogen comprimat s'a reușit (1934) să se aducă viteza de rotație până la 1.200.000 ture pe minut.

Asemenea centrifuge au permis determinarea greutății moleculare nu numai a substanțelor coloidale și macromoleculare în soluție, dar și a unor substanțe mult mai simple ca glicolul, clorura de sodiu și de litiu.

După cum vedem, întrebuințarea ultracentrifugei permite determinarea greutăților moleculare în limite extrem de mari, începând dela moleculele gigantice ale virusurilor, a căror greutate moleculară atinge 15-20 milioane, până la moleculele mici de clorură de litiu.

Scanned with OKEN Scanner

III. SISTEME POLIDISPERSE

1. ANALIZA SISTEMELOR POLIDISPERSE

După cum s'a arătat mai sus, sistemele coloidale sunt foarte rareori monodisperse. Majoritatea suspensiilor, emulsiilor și solurilor, atât artificiale, cât și a celor ce se găsesc în natură, sunt polidisperse.

Dacă unui asemenea sistem polidispers i se va aplica o forță oarecare constantă (gravitația, forța centrifugă), atunci grupele de particule cu aceeași rază se vor depune cu aceeași iuțeală dar cel mai repede se vor depune grupele cu particule mari și mai încet — grupele cu particule mici. S'ar părea că sistemul se descompune într'o serie de sisteme monodisperse, care sedimentează după legile care ne sunt cunoscute. Din acest motiv, orice sistem polidispers poate fi considerat ca un amestec de mai multe sisteme monodisperse, cu particule care au o rază anumită. Asemenea sisteme monodisperse componente se numesc fracțiuni.

Analiza polidispersă permite analizarea sistemelor polidisperse și determinarea cantității fiecărei fracțiuni care intră în compoziția sistemului. In esență, analiza polidispersă constă din următoarele:

Să presupunem că greutatea fazei disperse a sistemului (greutatea suspensiei) este egală cu A și că ea se compune din greutățile fracțiunilor componente F_1 F_2 F_3... de raze r_1 r_2 r_3...

Atunci se poate scrie:

$$A = F_1 + F_2 + F_3 + \ldots\ldots \qquad (13)$$

sau în procente:

$$100 = F_1\% + F_2\% + F_3\% + \ldots\ldots$$

E mai comod de a se lua fracțiuni cu particule care să nu aibă o rază anumită, ci una cuprinsă în limitele de dispersiune între r_1 și r_2 alegând $r_2 - r_1 = \Delta r$, conform cu cerințele practice între limitele mai înguste sau mai largi. Este foarte comod de a reprezenta polidispersiunea în mod grafic. In acest caz (fig. 7)

Scanned with OKEN Scanner

se iau pe axa absciselor razele particulelor fracțiunii, iar pe axa ordonatelor greutatea fiecărei fracțiuni, divizată prin Δr:

$$\frac{F}{\Delta r} = F(r). \tag{14}$$

Atunci cantitatea fiecărei fracțiuni, formată din particule cu raze cuprinse între r_1 și r_2 (după cum se vede din fig. 7) va fi reprezentată printr'o suprafață haşurată, egală cu:

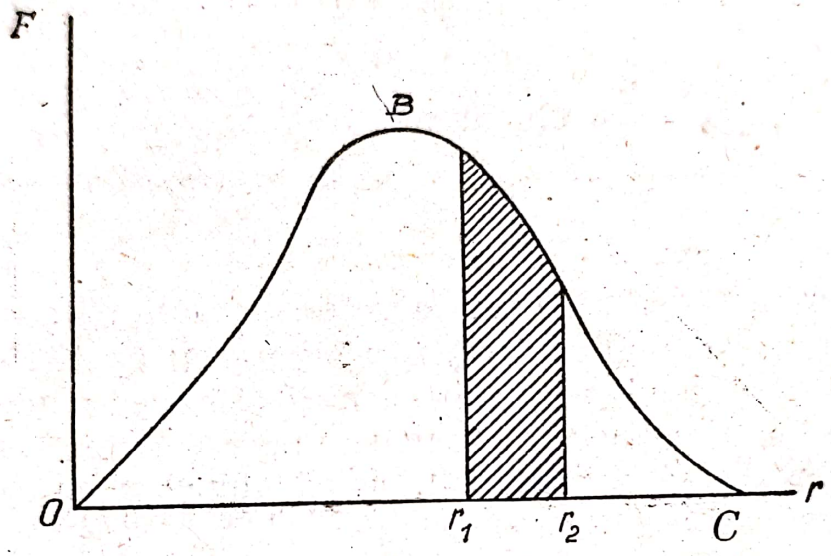


Fig. 7. — Curba de repartiție.

$$F(r)\,\Delta r = \frac{F}{\Delta r}\,\Delta r = F$$

Intreaga suprafață OBC este egală cu greutatea fazei dispersе A, sau, dacă se calculează în procente, atunci suprafața OBC = 100%. Curba OBC se numește curbă de repartiție, care caracterizează polidispersiunea sistemului r.

Pentru a determina felul funcțiunii $F(r)$ și deci forma curbei de repartiție, se pot folosi diverse metode. Să cercetăm unele din ele, bazate pe aplicarea formulei lui Stockes.

Svedberg și Oden au cercetat foarte amănunțit aceste metode, atât teoretic cât și experimental.

Considerațiile teoretice se reduc, pe scurt, la următoarele:

Intr'un vas cilindric se găsește un sistem polidispers, care conține A grame de fază dispersă într'un mediul lichid. Sub acțiunea gravitației, fiecare din fracțiunile componente va sedimenta și se va depune la fundul vasului, conform ecuației (7) și anume:

$$p = \frac{2}{9} \cdot \frac{F}{H} \cdot \tau \frac{\delta_K - \delta}{\eta} g r^2$$

Cum pentru un sistem dat mărimile δ_K, δ, η şi g sunt mărimi constante, atunci notând

$$\frac{2}{9} \cdot \frac{\delta_K - \delta}{\eta} \cdot g = C,$$

vom avea pentru cantitatea de substanţă depusă, formula:

$$p = \frac{FCr^2 \tau}{H} \tag{15}$$

iar pentru viteza de sedimentare:

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{FCr^2}{H} \tag{15a}$$

Din formulele (15) şi (15a) se vede că atâta timp cât durează sedimentarea fracţiunii, mărimea p, egală cu cantitatea de substanţă depusă a fracţiunii, va fi variabilă şi va depinde de rază: aceasta are loc în cazul când timpul τ nu e suficient pentru sedimentarea complectă a fracţiunii, adică atunci când

$$\tau < \frac{H}{u} \tag{16}$$

Pe baza ecuaţiei (8), pe care o vom scrie sub forma

$$u = Cr^2$$

vom obţine o altă expresie pentru această condiţie:

$$\tau < \frac{H}{Cr^2} \quad \text{sau} \quad r < \sqrt{\frac{H}{C\tau}} \tag{16a}$$

Când însă timpul τ va deveni atât de mare, încât fracţiunea cea mai puţin dispersată se va aduna toată pe fund, ceeace are loc în cazul când

$$\tau \geqq \frac{H}{u}; \quad \tau \geqq \frac{H}{Cr^2}; \quad r \geqq \sqrt{\frac{H}{C\tau}} \tag{17}$$

atunci mărimea p devine constantă. Aceasta este uşor de observat, dacă vom înlocui valoarea

$$\tau = \frac{H}{u} = \frac{H}{Cr^2}$$

în ecuaţia (15); atunci

Scanned with OKEN Scanner

$$p = \frac{FCr^2}{H}\tau = \frac{FCr^2}{H} \cdot \frac{H}{Cr^2},$$

deci

$$p = F$$

O mărire ulterioară a valorii τ nu mai influenţează asupra variaţiei mărimii p, care a atins deja limita $p = F$ şi nu mai poate creşte. E clar că dacă p devine constant, atunci

$$\frac{dp}{d\tau} = 0$$

Astfel, condiţiile pentru sedimentarea completă a fracţiunii celei mai mari sunt:

$$\left.\begin{aligned} p &= F, \\ \frac{dp}{d\tau} &= 0, \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

unde F e cantitatea de substanţă conţinută în întreaga fază sedimentată. Cum însă sistemul se compune din mai multe fracţiuni

$$F_1 + F_2 + F_3 + \ldots = A$$

cu particule de raze $r_1, r_2, r_3 \ldots$, pentru fiecare fracţiune care sedimentează se poate scrie ecuaţia (15). Dacă vom nota cu $P\tau$, cantitatea de substanţă, ce s'a depus la fund în timpul τ atunci viteza cu care substanţa se va aduna la fund va fi:

$$\frac{dP\tau}{d\tau} = \frac{dp_1}{d\tau} + \frac{dp_2}{d\tau} + \ldots + \frac{dp_n}{d\tau} = \Sigma \frac{dp}{d\tau}, \qquad (19)$$

unde, conform condiţiilor (16) şi (17) şi ecuaţiilor (18) şi (19) în expresia vitezelor $\Sigma \frac{dp}{d\tau}$ au intrat ca componente fracţiunile în sedimentare, care satisfac condiţiile (16) şi (16a).

Cantitatea de substanţă $P\tau$, depusă la fund în intervalul de timp conform ecuaţiei (15) va fi exprimată în modul următor:

$$P\tau = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots + pk + \ldots + p_n = \frac{C\tau}{H} F_1 r_1^2 +$$

$$+ \frac{C\tau}{H} F_2 r_2^2 + \ldots + \frac{C\tau}{H} Fk\, rk^2 + \ldots + \frac{C\tau}{H} F_n r_n^2 \qquad (20)$$

Scanned with OKEN Scanner

Dacă pentru particulele unei fracţiuni oarecare F_k va fi îndeplinită condiţia $r \geq \sqrt{\frac{H}{C\tau}}$, atunci membrul corespunzător al expresiei (20) va căpăta o valoare constantă şi nu va depinde de timp, adică

$$P_\tau = \frac{C\tau}{H} F_1 r_1^2 + \frac{C\tau}{H} F_2 r_2^2 + \ldots + F_k + \ldots F_n =$$

$$= \frac{C\tau}{H} F_1 r_1^2 + \frac{C\tau}{H} F_2 r_2^2 + \ldots + S, \qquad (21)$$

sau:

$$P_\tau = \tau \Sigma \frac{dp}{d\tau} + S$$

Din ecuaţia (21) se vede că fracţiunile F_k şi F_n, cu razele cele mai mari, egale, şi mai mari decât r_K s'au depus complect la fund şi au devenit mărimi constante, intrând în suma S, fracţiunile cu raze mai mici decât r_K s'au depus numai parţial. Funcţia dată de ecuaţia (20) o vom denumi funcţie de sedimentare, iar curba prin care se poate reprezenta această funcţie în coordonate ρ şi τ o vom denumi curba de sedimentare.

Funcţiunea de sedimentare nu depinde probabil de înălţimea H a lichidului introdus în cilindru şi nici de concentraţia lui.

Raţionamentele indicate mai sus arată că, observând sedimentarea particulelor, putem să ne facem o idee despre fracţiunile componente.

Introducând în ecuaţia vitezelor (19) cu anumite intervale de timp $\tau_1, \tau_2 \ldots$, vom observa că fiecărei valori a lui τ îi va corespunde o sedimentare complectă a fracţiunii cu particule de raze $r_1, r_2 \ldots$, conform condiţiei: $r_1 = \sqrt{\frac{H}{C\tau_1}}$ ş. a. m. d.

Din expresia vitezei generale de sedimentare $\Sigma \frac{dp}{d\tau_1}$ se vor elimina consecutiv expresiile pentru vitezele de sedimentare $\frac{dp_k}{d\tau} = 0$, $\frac{dpn}{d\tau} = 0 \ldots$. ale fracţiunilor separate F_k şi F_n, de raze $r_k \ldots r_n$. In ecuaţia care exprimă cantitatea de sediment (21), va începe, la rândul său, să crească partea constantă S, în care trec fracţiunile sedimentate complect.

Scanned with OKEN Scanner

Nu ne vom opri aici asupra rezolvării matematice complecte a ecuațiilor (19) și (21) [1].

Sedimentarea particulelor poate fi observată prin diverse metode [2]: se poate măsura, de pildă, variația concentrației la o anumită adâncime în diferite momente de timp, sau se poate măsura simultan concentrația la diferite adâncimi.

Apoi se poate măsura variația presiunii hidrostatice, produsă de coloana de suspensie, care sedimentează și se determină cantitatea de sediment ce se formează.

Să analizăm ambele metode:

1) Determinarea cantității de sediment, ce se adună la fund în anumite intervale de timp;

2) Determinarea presiunii hidrostatice a coloanei de suspensie, ce sedimentează.

Rezolvarea ecuațiilor se face, pentru simplificare, prin metoda grafică.

2. METODA SEDIMENTĂRII

Suspensia de cercetat se introduce într'un cilindru (fig. 8); în apropierea fundului cilindrului, la înălțimea H de fund, se află talerul unei balanțe.

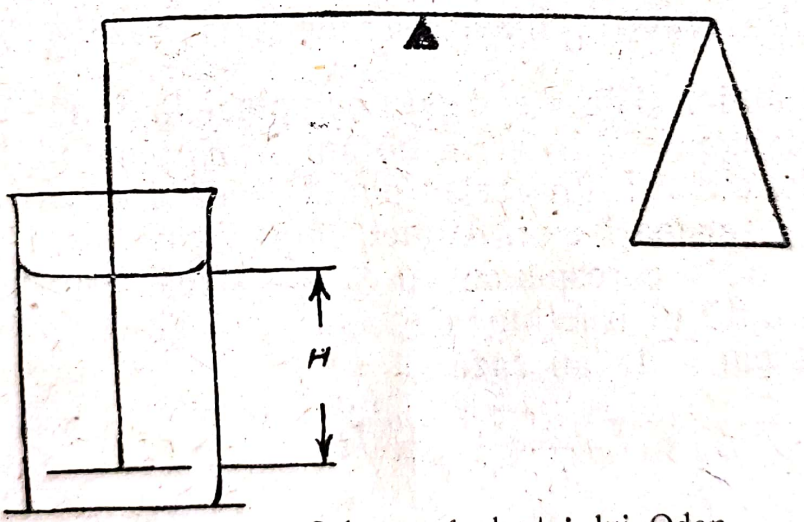


Fig. 8. — Schema balanței lui Oden.

Suspensia, care se găsește în vas, sedimentând, se adună pe taler. Pentru a menține balanța în echilibru pe toată durata ex-

1) Pentru complectare, vezi A. V. Dumanschi, Metoda de determinare a dispersiunii solurilor, emulsiilor și suspensiilor. Nota Institutului agricol Vonorej, 11 (1928); I. Alexander Colloid Chemistry I, 861 N. Y. 1926, articolul lui Sv. Oden.

2) F. V. Hahn, Analiza dispersiunii (traducere), 1940; H. Gessner, Die Schlammanalyse, Leipzig, 1931.

Scanned with OKEN Scanner

perienței, se adaugă din când în când, pe celălalt taler, greutăți.

Se notează momentul inițial, la care se introduce suspensia în cilindru. Apoi, înscriind intervalele de timp scurse se notează greutățile puse pe taler pentru menținerea balanței în echilibru.

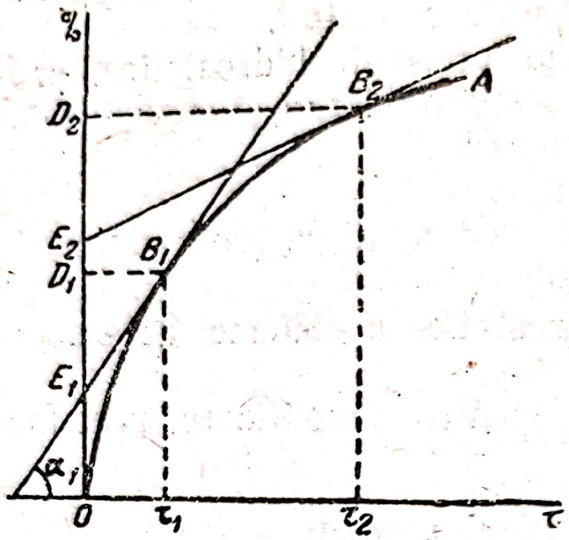


Fig. 9. — Curba de sedimentare.

Timpul și greutățile corespunzătoare se introduc în diagramă, punând în ordonată greutățile echivalente cu cantitatea de suspensie sedimentată, iar în abscisă timpul corespunzător cantităților notate de sediment.

Se obține curba de sedimentare OA (fig. 9).

E mai comod de a exprima cantitatea de substanță sedimentată în procente, egalând întreaga cantitate de substanță depusă $A = 100$.

Să analizăm curba de sedimentare obținută.

Din cele spuse mai sus, se știe că după scurgerea timpului τ_1 dela începutul reacției, toată fracțiunea cu razele $r_1 \geqq \sqrt{\frac{H}{C\tau}}$, conform condiției (17), s'a depus complect la fund. Să ducem în punctul B_1 tangenta B_1E_1 și să notăm cu E_1 punctul de intersecție cu axa ordonatelor; din acelaș punct B_1 să ducem o perpendiculară B_1D_1 pe aceeași axă. Atunci, după cum rezultă din figură, $OD_1 = P_1$, care corespunde cu S_1 — adică, cantitatea de substanță conținută în fracțiunea F_1 ce s'a sedimentat în întregime și ale cărei particule au raza

$$r_1 \geqq \sqrt{\frac{H}{C\tau_1}}$$

și cantității de fracțiuni, care sedimentează cu raza particulelor

$$r_1 \cdot < \sqrt{\frac{H}{C\tau_i}}$$

Astfel, cantitatea totală de substanță sedimentată

$$P_1 = F_1 + \Sigma \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1.$$

Din diagramă se determină ușor valoarea $\frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1$ din triunghiul $D_1 E_1 B_1$, știind că $\frac{dp}{d\tau}$ este egal cu panta tangentei $E_1 B_1$ $\frac{dp}{d\tau} = tg\alpha_1$;

de unde:

$$D_1 E_1 = D_1 B_1 \operatorname{tg} \alpha_1 = \Sigma \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1$$

Cantitatea totală de sediment este egală cu segmentul OD_1, din care D_1E_1 revine fracțiunilor în sedimentare; cantitatea fracțiunilor ce s'au depus complect în limitele cuprinse între particulele cele mai mari (r max) și particulele de rază r_1 e figurată prin segmentul

$$OE_1 = OD_1 - D_1E_1 = F_1.$$

In acest mod am determinat fracțiunea între limitele dela razele foarte mari până la r_1 prin segmentul $OE_1 = F_1$ (în procente).

Să considerăm acum următorul moment de timp τ_2 și să facem aceeași construcție. In mod analog obținem pe curbă punctul B_2 și tangenta B_2E_2. Atunci segmentul

$$OD_2 = P_2 = S_2 + \Sigma \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_2,$$

și segmentul

$$D_2E_2 = D_2B_2 \cdot \operatorname{tg}\alpha_2 = \Sigma \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_2$$

Partea de fracțiune sedimentată în întregime este egală cu

$$OD_2 - D_2E_2 = OE_2 = F_1 + F_2 = S_2$$

dar

$$F_2 = S_2 - F_1$$

de unde

$$E_2E_1 = OE_2 - OE_1 = F_2.$$

Scanned with OKEN Scanner

Astfel, segmentul E_2E_1 va da în procente partea de fracţiune cu raza particulelor dela r_1 la r_2.

Analizând în acest fel toate punctele curbei de sedimentare, vom determina cantitatea de substanţă în fiecare din fracţiunile componente.

După ce se determină cantitatea tuturor fracţiunilor între limitele lor se calculează valoarea $F(r) = \frac{F}{\Delta r}$ şi se alcătueşte tabela (6):

Tabela 6

Calcularea valorii $F(r)$

Raza	Partea de fracţiune		$F(r)$
	în grame	în %	
$r_{max} - r_1$	F_1	$F'_1\ \% = OE$	$\frac{F'_1}{r_{max} - r_1}$
$r_1 - r_2$	F_2	$F'_2\ \% = E_1E_2$	$\frac{F'_2}{r_1 - r_2}$
$r_2 - r_3$	F_3	$F'_3\ \% = E_2E_3$	$\frac{F'_3}{r_2 - r_3}$
. . . . .	. . . .	. . . . .	. . . . .
	A	100 %	

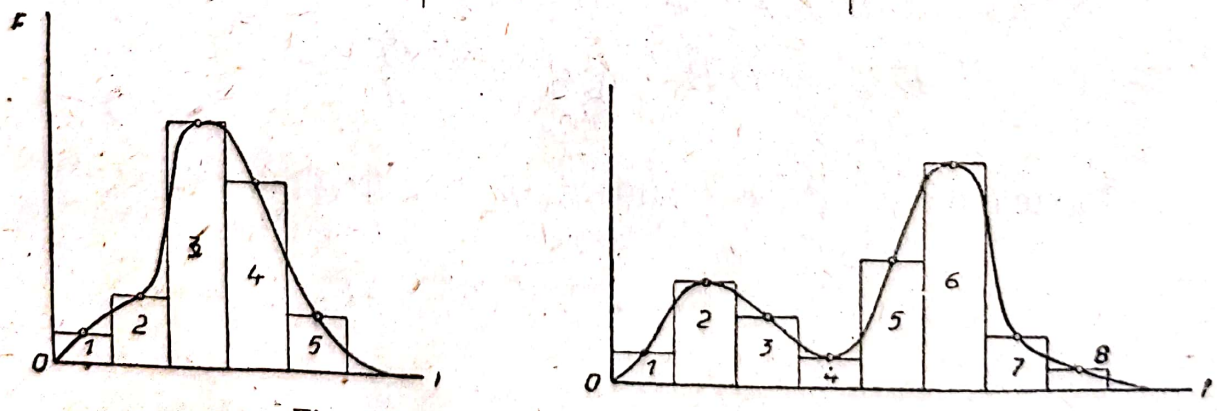


Fig. 10. Tipuri de curbe de repartiţie:
A — cu un maxim, B — cu două maxime

Pentru exemplificare, pe baza datelor indicate în tab. 6 se construesc curbele de repartiţie, luând pe axa ordonatelor $F(r)$

iar pe axa absciselor valorile r, sau, pentru micșorarea dimensiunii diagramei, valorile $\lg r$.

Pe diagramă se obține o curbă scarificată (fig. 10), formată din dreptunghiurile 1, 2, 3... ale căror suprafețe sunt egale cu cantitatea de substanță a fracțiunilor în limitele razelor particulelor :

$$r_{max} - r_1 \ , r_1 - r_2 \ , \ r_2 - r_3 \ . \ . \ . \ .$$

Unind mijloacele părților superioare ale treptelor, obținem o curbă continuă. Curba de repartiție are deobicei un maxim, iar câteodată mai multe maxime.

S. Oden a construit o balanță care trasează automat curba de sedimentare. Analizând curba obținută, se obține curba de repartiție.

In ultimul timp N. A. Figurovschi [1]) a construit o balanță foarte simplă cu resort; această balanță permite să se facă determinări cu destulă exactitate.

3. METODA DETERMINĂRII PRESIUNII HIDROSTATICE

In tubul gros 1 al unor vase comunicante (fig. 11) se introduce o suspensie ; în tubul subțire 2, se găsește un solvent. Tubul subțire servește drept manometru, care determină presiunea hi-

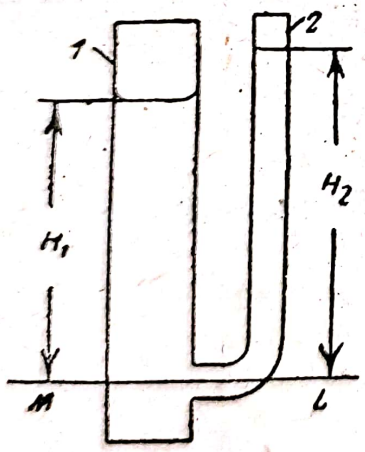


Fig. 11. Schema sedimentometrului.
1. Tubul gros; 2. tubul subțire manometric.

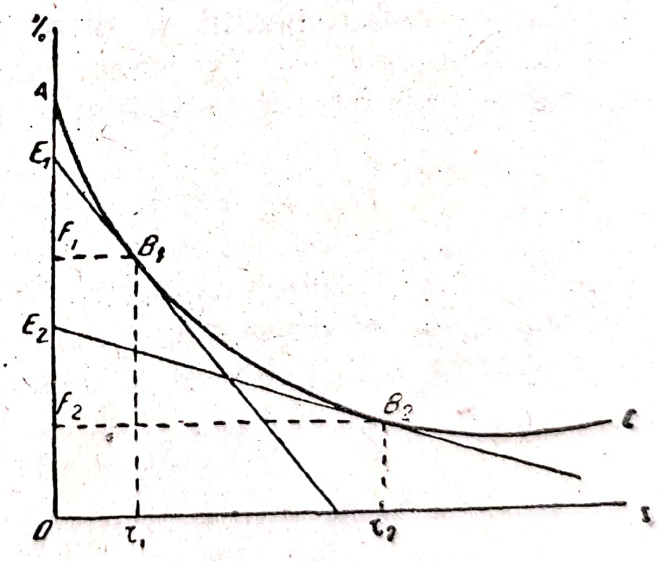


Fig. 12. Curba de sedimentare

drostatică în locul de legătură între tuburile 1 și 2. Dat fiind faptul că în lichid se găsesc particule în suspensie, a căror greutate

1) N. A. Figurovschi, Metodele actuale de analiză prin sedimentare a suspensiilor și emulsiilor, 1939, Moscova.

specifică e mai mare decât a lichidului, densitatea solului va fi mai mare decât densitatea mediului de dispersiune, [vezi ecuaţia (22)] de mai jos] şi înălţimea lichidului în cotul 2 va fi mai mare decât în cotul 1; diferenţa $H_2 - H_1 = h$ determină cantitatea de substanţă dispersată.

Pe măsura sedimentării, lichidul din cotul 1 devine mai uşor, nivelul lichidului în tubul manometric 2 scade şi mărimea $H_2 - H_1 = h$ tinde către 0.

Mărimea H_1 poate fi considerată practic constantă, tubul al doilea fiind foarte îngust în comparaţie cu primul. Notând înălţimea lichidului în tubul manometric 2 la diferite timpuri şi introducând într'un sistem de coordonate timpul τ şi mărimea h, vom reprezenta în mod grafic dependenţa funcţională între cantitatea fazei disperse, rămase în tubul 1 şi timpul τ, adică vom obţine curba de sedimentare sub altă formă. In fig. 12 e reprezentată o asemenea curbă AC.

Analiza curbei de repartiţie se face în acelaş mod ca şi în cazul precedent.

Nu este greu de găsit relaţia între mărimea h şi cantitatea de substanţă sedimentată.

Se ştie că dacă avem două vase comunicante (vezi fig. 11) şi că dacă într'unul din ele (2) se toarnă un lichid cu densitate δ (în cazul nostru mediul de dispersiune), iar în celălalt (1) un lichid cu densitate δs (în cazul nostru suspensia), se stabileşte următoarea relaţie între înălţimile nivelelor:

$$H_2 : H_1 = \delta s : \delta = \text{constantă} \qquad (22)$$

unde H_2 este înălţimea coloanei de lichid în manometru, H_1 = înălţimea coloanei de suspensie.

Proporţia (22) poate fi scrisă sub forma următoare:

$$\frac{H_2 - H_1}{H_1} = \frac{\delta s - \delta}{\delta},$$

sau

$$H_2 - H_1 = \frac{\delta s - \delta}{\delta} \cdot H_1$$

Dar înălţimea lichidului H_1 în cotul 1, este o mărime constantă. La rândul său $\frac{\delta_s - \delta}{\delta}$ este proporţional cu cantitatea de substanţă în suspensie [ecuaţia (30)]. De unde

$$H_2 - H_1 = h = K_p \qquad (23$$

adică diferența înălțimilor h este proporțională cu cantitatea de substanță în suspensie din cotul 1. Dacă vom lua pe axa ordonatelor mărimea h, iar pe axa absciselor timpul, vom obține diagrama reprezentată în fig. 12.

Punctul A = 100% se determină prin mărimea h_2 în momentul inițial al experienței și marchează prezența tuturor fracțiunilor sistemului, adică 100% substanță dispersă. După timpul τ_1, o parte din substanță se depune și cantitatea de suspensie rămasă va fi exprimată conform condițiilor (16) și (16a), prin ordonata AF_1. Segmentul AF_1 (în procente) corespunde cantității de substanță depusă atât a fracțiunilor care au sedimentat complect sub linia LM (vezi fig. 11), cât și a acelora care se găsesc încă în cotul 1, deasupra acestei linii. Să ducem în punctul B_1 (fig. 12), tangenta E_1B_1 și să însemnăm punctul de intersecție cu E_1; atunci $F_1E_1 = \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1$, ceeace reprezintă cantitatea de substanță depusă a fracțiunii, care se află încă în sedimentare. Astfel, cantitatea de substanță a fracțiunii sedimentate va fi egală cu:

$$AE_1 = AF_1 - \frac{dp}{d\tau} \cdot \tau_1 = F_1;$$

AE_1 exprimă (în procente) cantitatea în greutate a fracțiunii, ale cărei particule au razele cuprinse între r_{max} și r_1, când $r_1 \geq \sqrt{\frac{H}{C\tau_1}}$.

Să considerăm momentul τ_2 și să efectuăm aceeași construcție. Vom obține punctul B_2, prin care ducem tangenta la curbă, până la intersecția ei cu ordonata în punctul E_2. Segmentul AE_2 reprezintă în procente cantitatea de substanță a fracțiunilor sedimentate complect, cuprinse între două limite: dela r_{max} la r_1 și dela r_1 la r_2.

Cum segmentul AE_1 reprezintă cantitatea de substanță a fracțiunii complect sedimentată în momentul τ_1, cu particule cuprinse între limitele dela r_{max} la r_1, iar segmentul AE_2 — fracțiunea cu particulele cuprinse între limitele dela r_{max} la r_2 segmentul

$$E_1E_2 = AE_2 - AE_1 = F_2$$

va da mărimea fracțiunii cu razele cuprinse între r_1 și r_2. Continuând să procedăm în acelaș mod, vom obține cantitatea fiecăreia din fracțiunile componente.

Bazându-se pe principiul expus, G. Wiegner[1]) (1918) a construit un aparat pentru analiza de dispersiune a rocelor, argilelor, ş. a.

Metodele descrise au o mare importanţă practică pentru determinarea dispersiunii pulberilor. Cu aceste metode se studiază dispersiunea rocelor, argilelor, cretei, grafitului ş. a.

Toate aceste aparate, bazate pe sedimentarea sub acţiunea gravitaţiei, permit să se analizeze numai sistemele disperse cu particule relativ mari — suspensiile. Svedberg a propus întrebuinţarea ultracentrifugei pentru analiza sistemelor polidisperse. In acest caz se pot analiza şi sistemele cu un grad înalt de dispersiune.

La folosirea sedimentometrelor trebue avut în vedere, că concentraţia suspensiei trebue să fie mică, căci, în primul rând, ecuaţia lui Stockes se aplică unei sfere în cădere liberă, iar în al doilea rând, sedimentarea trebue să fie atât de înceată, încât să nu se observe în lichid nicio mişcare turbulentă.

Foarte des, în timpul lucrului cu sedimentometrele, aceste condiţii nu se iau în seamă şi se obţin valori care corespund foarte puţin realităţii.

---

1) G. Wiegner, Landw. Versuchsstat ; 91, 41 (1918).

Scanned with OKEN Scanner

IV. STRUCTURA PARTICULEI COLOIDALE

1. STAREA AMORFĂ ŞI STAREA CRISTALINĂ

In decursul unei perioade destul de îndelungate, structura particulelor coloidale a fost considerată amorfă, iar noţiunile de coloid şi amorf se socoteau sinonime. Ştim că această părere a fost susţinută şi de Graham.

In anul 1906, P. Weimarn a exprimat părerea că, în general, nu există materie amorfă; materia are întotdeauna o structură cristalină, dar câteodată cristalele sunt atât de mici, încât structura pare amorfă. Mai târziu, el subliniază net că studiul materiei amorfe este, în general, o inducere în eroare [1]). Un şir de fapte confirmă acest punct de vedere. Multe însuşiri ale solurilor metalice vorbesc pentru structura cristalină a particulelor coloidale metalice.

Drept o ilustrare foarte bună a structurii cristaline a particulelor coloidale de aur, poate servi aşa numita **metodă germinativă**, de obţinere a solurilor de aur, elaborată de Zsigmondy [2]).

Această metodă constă în aceea, că la început se pregăteşte aşa numita soluţie de germeni, reducând soluţia de $AuCl_3$ cu o soluţie de fosfor în eter; prin aceasta se obţin particule extrem de mărunte de metal. Dacă unei asemenea soluţii de germeni i se mai adaugă $AuCl_3$ şi reductor, atunci moleculele de aur, care se obţin acum prin reducere, graţie solubilităţii lor extrem de mici în apă, formează instantaneu o soluţie suprasaturată, din care aurul cristalizează pe germenii aflători în soluţie; se obţine un sol care conţine un număr de particule egal cu numărul germenilor din soluţia de germeni. In funcţie de cantitatea de $AuCl_3$ adăugată soluţiei de germeni, se pot pregăti particule cu un grad de dispersiune diferit, desvoltând particule de dimensiuni mai mari sau mai mici. Din aceasta se vede că particulele germinative, extrem de mărunte, cu dimensiunea de cca 1 mp

---

1) P. P. Weimarn, JRFH O. 38, 268 (1906) Japan J. Ch. 3 Nr. 1 (1926) Die Allgemeinheit des Kolloidzustandes, 2 Aufl. 1925.

2) R. Zsigmondy u. P. A. Thissen. Das kolloidale Gold. 1925.

sunt cristaline; sunt deasemenea cristaline și particulele mai mari, obținute prin depunerea aurului metalic pe germeni.

In mod analog se poate dovedi structura cristalină a argintului și a altor metale. Totuși, punctul de vedere al lui Weimarn a necesitat un control ulterior și dovedirea structurii cristaline a materiei coloidale. O mare importanță în rezolvarea acestei probleme a avut-o analiza roentgenografică, care a căpătat o largă răspândire, în urma lucrărilor lui Laue [1]) și Bregg [2]).

Razele Roentgen sunt analoage razelor de lumină, dar lungimea lor de undă e de 1.000-10.000 ori mai mică. Grație unei lungimi atât de mici a undelor, acestora le sunt caracteristice difracția și interferența prin rețeaua cristalină, a cărei distanță între noduri este de ordinul lungimii de undă (10^{-8} cm.).

2. ANALIZA ROENTGENOGRAFICĂ

Să presupunem că MM' este o placă metalică (fig. 13), pe care cade un fascicol S de raze Roentgen monocromatice.

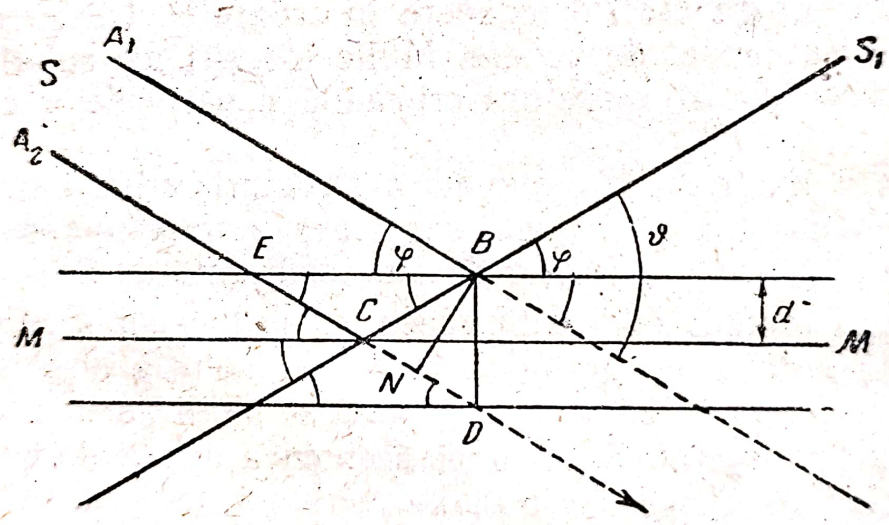


Fig. 13. Reflecția fascicolului de raze Roentgen pe suprafața rețelei cristaline.

Liniile paralele reprezintă o serie de rețele plane care formează rețeaua spațială a cristalului nostru. Să notăm distanța între rețelele plane cu d; atunci fascicolul monocromatic de raze Roentgen cu lungime de undă λ, care cade pe placă sub un unghi φ va fi reflectat de fiecare rețea plană. Razele reflectate,

1) M. von Laue, Sitzungsber. München, 303 (1912).
2) W. H. și W. L. Bregg, Razele Roentgen și structura cristalelor (traducere), M. L. 1929; W. Bregg, Introducere în analiza cristalelor (traducere) M. L. 1930.

combinându-se, vor da un fascicol total de reflecţie S_1. Diferenţa de drum a razelor A_1 şi A_2, care au ajuns după reflecţie în punctul B va fi egală, după cum se vede din figură, cu BC—CN.

$$\text{Dacă } BC - CN = n\lambda = ND$$

unde n = număr întreg de unde, λ = lungimea de undă, atunci în direcţia S_1 se va produce o întărire a luminii cu condiţia ca

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \varphi = ND \qquad (24)$$

In aceste condiţii se produce mărirea intensităţii razei reflectate. La cele mai mici variaţii ale lui λ, d şi φ condiţia nu se mai menţine şi nu se mai observă reflecţie [1]).

Este uşor de obţinut o ecuaţie pentru reflecţia de ordinul 1, 2, etc., dacă se ia $n = 1, 2, 3$, etc.; unghiurile de reflecţie vor fi respectiv φ_1, φ_2, φ_3, etc. Odată cu creşterea ordinului de reflecţie, intensitatea reflecţiei va scădea repede. In locul unghiului φ se poate măsura unghiul θ format de raza incidentă cu cea reflectată. E clar că

$$\theta = 2\varphi$$

Să luăm o placă cristalină AB (fig. 14), pe care cade o rază Roentgen monocromatică S. Conform celor precedente, ea se va reflecta sub un unghi θ. Să începem a roti placa AB în jurul razei considerată ca axă, păstrând invariabilă înclinarea plăcii faţă de direcţia razei S. Atunci raza reflectată S_1 va trasa pe ecranul E_1 situat perpendicular pe raza S, o circumferinţă, reprezentată punctat pe figură.

Să presupunem că avem în locul unui cristal, situat într'o direcţie anumită, mai multe cristale mici; atunci toate cristalele mici, care au întâmplător acelaş unghi de înclinare φ faţă de raza incidentă, o vor reflecta după un acelaş unghi θ.

Cum sunt foarte multe cristale, multe dintre ele se vor găsi în poziţiile ocupate consecutiv de placa în rotaţie; graţie acestui fapt, lumina reflectată de praful cristalin va da pe ecran aceeaşi circumferinţă. Dacă sub unghiul φ a avut loc o reflecţie de ordinul I, atunci sub unghiul φ_1 se va observa o reflecţie mai slabă,

---

1) Deducerea formulei (24) e dată în cursurile de chimie fizică. A. I. Brodschi, vol. I, pag. 156; A. V. Racovschi, pag. 207 (1939).

de ordinul II, etc. Este destul de ușor a observa razele reflectate pe ecran. Dacă pe acesta se situează o placă fotografică, atunci, după developare, vom vedea o serie de cercuri întunecate concentrice.

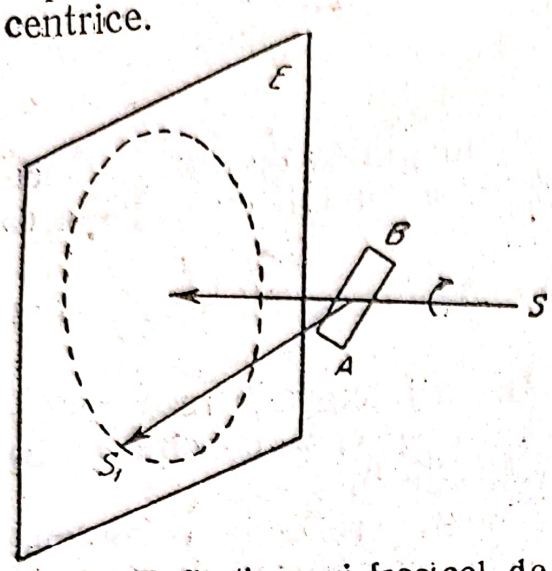


Fig. 14. Reflecția unui fascicol de raze Roentgen pe un cristal în rotație.

Am studiat până acum reflecția razelor pe o serie de rețele plane, paralele, situate la o distanță d una de alta; dar prin aceleași puncte se pot duce și alte rețele plane paralele, situate unele de altele, de data aceasta la o distanță d_2 (fig. 15) și pe aceste rețele plane se poate reflecta raza și să dea imagini de ordinul I, II etc.

Aceste imagini se vor plasa în cercuri concentrice pe ecranul nostru. Astfel, vom obține pe placa fotografică o serie de cercuri concentrice, care vor corespunde seriei de rețele plane cu distanțe d_2. Când distanțele d_2 sunt foarte mici, intensitatea luminii e deasemenea foarte mică, și în acest caz nu vom obține nicio imagine pe ecran. Reflecțiile pe rețelele plane dau, însumate, o idee despre rețeaua spațială, corespunzătoare unui anumit sistem cristalografic.

Metoda descrisă e foarte comodă. Aici cristalele nu trebue orientate într'un anumit fel. In masa de cristale mărunte, situate desordonat, în drumul razei se va găsi întotdeauna o cantitate suficientă de cristale, orientate sub un unghi anumit, care vor reflecta razele și vor da o roentgenogramă (fig. 16), după care se va putea determina sistemul cristalografic al prafului cristalin.

Dacă punctul de întâlnire al razei incidente S cu cristalul se ia ca centru și se construește în jurul lui un ecran în formă de cilindru EE (fig. 17), atunci pe suprafața interioară a cilindrului se obține o imagine a razelor reflectate sub forma liniilor *aa*, *bb*, etc. corespunzătoare fostelor cercuri concentrice.

Plasând în cilindru o placă fotografică, după expunere și developare vom obține o roentgenogramă reprezentată în fig. 18.

Măsurând distanța dela centru la fâșii (linii) se poate rezolva problema sistemului cristalografic al substanței în formă de praf.

Metoda lui M. Laue dă roentgenograme de alt tip, care se compun din pete întunecoase, dispuse simetric.

Scanned with OKEN Scanner

Scherrer şi Debye [1]) au aplicat această metodă a fărâmelor cristaline, orientate desordonat, pentru obţinerea roentgenogramelor substanţelor în stare coloidală ; coloidul, în formă de praf

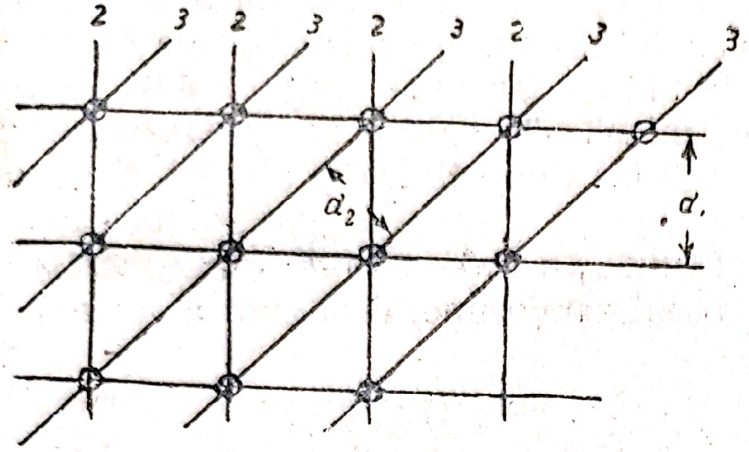


Fig. 15. Reţeaua cristalină.

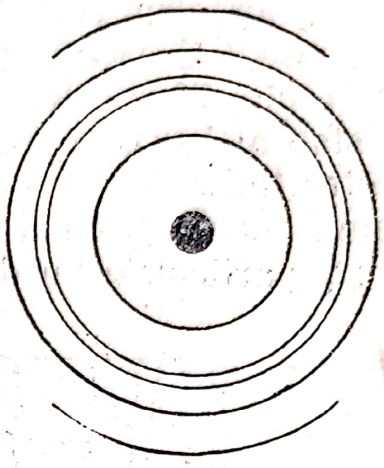


Fig. 16. Schema roentgenogramei.

sau de sol concentrat, se introducea în camerele cilindrice şi se lumina cu raze Roentgen monocromatice.

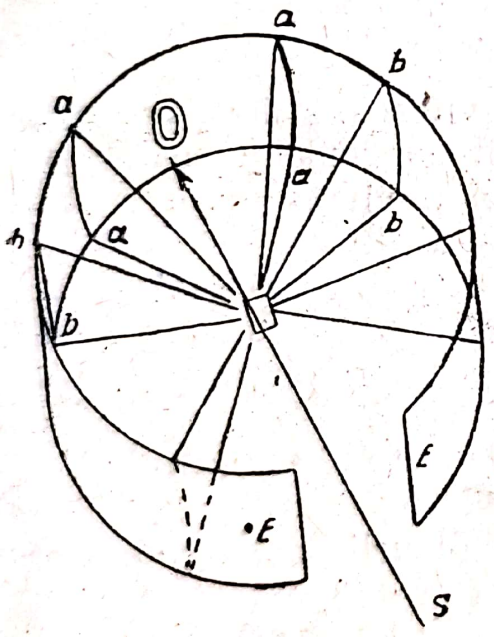


Fig 17. Drumul razelor în camera lui Debye.

Cu această metodă au fost studiaţi mulţi coloizi şi a fost găsită structura lor cristalină, analoagă cu structura unei bucăţi masive din această substanţă. De ex., particulele de aur sunt cristaline. Sistemul căruia aparţin cristalele lor este acelaş ca şi al unei bucăţi de metal (cubic). Din coloizii net cristalini, fac parte şi alte soluri metalice *(Ag, Cu, Bi)*.

Cercetări roentgenografice serioase au fost efectuate de Gutbier [2]) şi elevii săi; ei au cercetat hidrosolurile acizilor stanic şi titanic şi au ajuns la concluzia că asemenea acizi nu există, ci

1) P. Debye u. P. Scherrer, Phys. Z. 17, 277 (1916) ; R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 3 Aufl. 387; F. K. Mayer. Realizările chimiei, 2, 551 (1933) A. C. Trapeznicov. Bazele roentgenografiei, M. 1933.

2) A. Gutbier şi colab. Ber. 50, 1232 (1926) ; Z. anorg. Chemie. 162, 87 (1927).

există numai anhidridele $Sn\ O_2$ și $Ti\ O_2$. Preparate proaspăt obținute aveau structura amorfă, și numai cu timpul au dat roentgenogramele corespunzătoare oxizilor metalici $Sn\ O_2$ și $Ti\ O_2$.

O asemenea variație a sistemului cu timpul, se numește **îmbătrânire**. Forster [1]) a confirmat structura cristalină a gelului de $Sn\ O_2$ Conform cercetărilor lui Böhm [2]) particulele de $Al_2\ O_3$ și Fe_2O_3 sunt deasemenea cristaline, iar solul obținut după Krum constă din diferite feluri de miceli, din care o parte dau un spectru slab al bauxitei $AlO\ (OH)$ iar majoritatea e amorfă și nu dă spectru liniar. Oxidul de fier dă, în stare coloidală, o roentgenogramă analoagă cu a goetitului. In hidrosolii de CeO_2, ZrO_2 și $Th\ O_2$ particulele nu dau roentgenograme, deci sunt amorfe [3]).

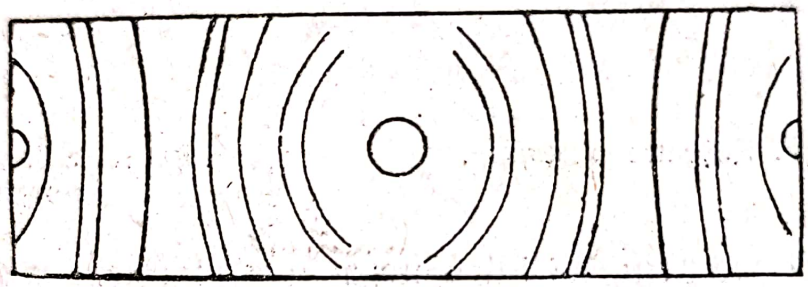


Fig. 18. Schema roentgenogramei după Debye (Debye-gramă)

Probabil că aici există o relație între vitezele a două procese, care decurg simultan: procesul agregării particulei coloidale și procesul construcției rețelei cristaline. La o viteză mare a primului proces și o viteză mică a celui de-al doilea, sistemul rămâne mult timp în stare amorfă. La o relație inversă a vitezelor se observă numai structura cristalină. Deaceea, particulele solurilor obținute din soluții diluate, la temperaturi obișnuite, când viteza de reacție e mică, sunt deobicei cristaline [de ex. $Sc\ (OH)_3$, $Be\ (OH)_3$, $Er\ (OH)_3$, $La\ (OH)_3$, $Nd\ (OH)_3$, $Fe\ (OH)_3$]. Gelurile hidroxizilor care se obțin cu viteză mare la concentrațiile mari ale soluțiilor, sunt deobicei amorfe; de ex.: gelurile de argilă, fier, scandiu, beriliu, erbiu, neodim.

Incălzirea favorizează formarea agregatelor cristaline, iar temperaturile joase favorizează formarea agregatelor amorfe.

Haber [3]) arată că există o anumită regularitate la obținerea

---

1) R. Forster, Phys. Z. 28, 151 (1927).
2) I. Boehm, Z. anorg. Chemie, 149, 203 (1927) K. Z. 42, 276 (1927).
3) F. Haber, Ber. 55, 1717 (1922); J. Boehm u. H. Niclassen, Z. anorg. Chemie 132, 1 (1923).

Scanned with OKEN Scanner

solurilor și gelurilor de structură amorfă sau cristalină. Moleculele care au o structură net dipolică dau, de preferință, particule cu structură cristalină atât în soluri cât și în geluri, de ex. *Hg S ZnS, CdS,* halogenurile de argint, ș. a.

Moleculele hidroxizilor polivalenți, pe care ni le putem închipui ca multipolare, nu se orientează atât de repede, căci în jurul lor se formează un câmp de forțe destul de uniform. Aceasta favorizează formarea solurilor și gelurilor cu particule de structură amorfă.

Claritatea benzilor spectrului Roentgen depinde de: a) mărimea cristalelor (cristalele foarte mici dau benzi șterse, cristalele mai mari — benzi nete); b) de numărul de ordine al elementului din care e compusă particula (intensitatea e cu atât mai mare, cu cât e mai mare numărul de ordine). De exemplu: pentru obținerea spectrului roentgenografic al sistemelor disperse de compuși organici (numărul de ordine C = 6 și O = 8) sunt necesare concentrații până la 50%, în timp ce pentru solurile de AgCl (numărul de ordine al Ag=47), HgS (numărul de ordine al Hg=80) ș. a., e necesară o concentrație foarte mică pentru obținerea acelorași efecte.

3. DETERMINAREA DISPERSIUNII

Debye a studiat dependența gradului de lărgire a liniilor spectrului de mărimea cristalului.

Distanța între rețelele plane cristaline se exprimă printr'o mărime de ordinul 10^{-8} cm. Deaceea, la o dispersiune a cristalului de 10^6 sau 10^5 (dispersiune, care corespunde domeniului coloidal) în el se vor găsi încă atât de multe rețele plane, încât reflecția și difracția razelor pe rețele vor da linii nete, cu un maxim pronunțat.

La o mărire continuă a dispersiunii, claritatea benzilor se micșorează, benzile devin foarte difuze, iar la o dispersiune, care se apropie de 10^8, ele se confundă cu fondul înconjurător. Asemenea benzi difuze corespund structurii amorfe.

Debye a dat următoarea relație între dimensiunea particulei a și lățimea B a liniei spectrului. Lățimea se determină prin distanța între două puncte, situate simetric față de maximul intensității liniei spectrului, unde intensitatea e egală cu jumătatea maximului:

$$B = 0{,}940 \cdot \frac{\lambda}{a} \cdot \frac{\lambda}{\cos \frac{\theta}{2}} \qquad (25)$$

unde λ = lungimea de undă a razei Roentgen monocromatică.

Pe baza relației (25), și cunoscând din experiență valorile B λ și θ se calculează mărimea cristalului a, egală cu:

$$a = 0,940 \cdot \frac{\lambda}{B} \cdot \sec \frac{\theta}{2}$$

Astfel, cercetarea roentgenogramei hidrosolului de aur, obținut de Zsigmondy, a arătat că cristalele de aur aparțin sistemului cubic; dimensiunea lor este egală cu 1,86 $m\mu$.

O asemenea particulă conține numai 380 atomi de aur. Determinarea presiunii osmotice a acestui sol a dat dimensiunea particulelor egală cu 1,6 μm de unde se vede că particula de aur în sol constă dintr'un singur cristal. O asemenea coincidență nu se obține la soluri, care conțin particule secundare și de ordine superioare. In acest caz, analiza roentgenografică va da dimensiuni mult mai mici decât metoda de sedimentare.

Sistemele coloidale sunt deobicei sisteme în desechilibru. In ele se petrec procese de îmbătrânire, legate de fenomenele de cristalizare, fără o schimbare a gradului de dispersiune. Câteodată are loc procesul de îmbătrânire, iar creșterea cristalelor decurge altfel; în urma acestui fapt, mărimea a crește și particulele solului devin mai mari. O asemenea mărire a particulelor solului de aur a fost observată de Kruyt [1]). Solul proaspăt preparat era compus din cristale cu dimensiuni de cca 5 $m\mu$, iar după o sedere de 60-70 ore, ele s'au mărit până la 10,0—10,8 $m\mu$. Cercetarea unui asemenea sol, care a stat 70 ore, prin metoda sedimentării a arătat că mărimea particulelor a crescut până la 70 și 100 $m\mu$. Faptul că valorile obținute prin aceste două metode nu coincid, arată că în timp ce metoda roentgenografică dă dimensiunile cristalelor separate, metoda de sedimentare determină dimensiunea agregatelor.

Prin această metodă se studiază actualmente dispersiunea grăunților metalici, care alcătuesc aliajele metalice. S'a găsit de ex. că mărimea particulelor de martensită este de ordinul 1—20 $m\mu$. Asemenea cercetări au o mare importanță practică pentru metalografie.

M. Laue [2]) a găsit și el pentru roentgenogramele lui, o metodă de determinare a mărimii cristalelor.

Astfel, vedem că în stare coloidală substanța are deobicei

1) H. R. Kruyt u. J. G. Vogel, K. Beih, 52, 87 (1940).
2) M. Laue, Z. Krist, 64, 115 (1926).

Scanned with OKEN Scanner

o structură cristalină, care nu se deosebește mult de structura pe care o are această substanță în stare net cristalină. Intr'o serie de cazuri s'a observat formarea de materie amorfă, care însă nu este stabilă și care cu timpul, de multe ori foarte încet, capătă structură cristalină.

Analiza roentgenografică s'a arătat a fi un mijloc foarte bun de cercetare a structurii materiei și a căpătat o mare aplicare într'o serie de probleme practice [1]).

De pildă, cimentul Portland e amorf, dar după priză, roentgenograma arată o structură net cristalină [2]). Deaceea, procesul de priză al cimentului e considerat ca un proces chimico-coloidal.

4. ELECTRONOGRAFIA

In anul 1924, de Broglie a pus bazele mecanicei ondulatorii. El a exprimat ideea că fiecare particulă în mișcare, de masă m posedă însușiri ondulatorii. Mișcarea ei poate fi reprezentată sub forma unei unde de lungime λ, care se propagă cu viteza u:

$$\lambda = \frac{h}{mu}.$$

unde $h = 6{,}55 - 10^{-27}$ (cifra lui Plank).

Cunoscând masa electronului $m = 8{,}98.10^{-28}$ și dependența vitezei electronului de tensiunea în tuburile de descărcare, nu e greu de arătat, că utilizând tuburile obișnuite de descărcare până la 10^4 volți, se pot obține unde cu lungimi de cca 0,5 Å ceeace corespunde lungimilor razelor Roentgen. Iar de aici decurge, ca o consecință, că fluxul electronic trebue să se reflecteze pe rețeaua cristalină și să dea o difracție analoagă cu cea a razelor Roentgen.

T. Thomson (1928) a arătat experimental veracitatea acestor presupuneri și a obținut fotografiile unui fascicol de electroni de pe straturi de metale analoage cu roentgenogramele lui Debye și Scherrer.

---

1) A. C. Trapeznicov, Bazele roentgenografiei, M. 1933; D. Eggert și E. Schibold, Tehnica roentgenografică și încercarea materialelor (traducere). L. 1933: J. Trillat, Realizările fizicei 13, 612 (1933).

2) Weber, Zement, 12 (1926).

Ulterior, electronografia [1]) s'a desvoltat şi s'a răspândit repede, prezentând o serie de avantagii : necesită un timp scurt de expunere, dă fascicole net monocromatice şi necesită putere (electrică) mai mică pentru aparatură.

Diferenţa între roentgenogramă şi electronogramă constă în aceea că difracţia razelor Roentgen are loc într'un volum mare de cristal, dând o imagine asupra structurii lui spaţiale ; difracţia electronilor se produce numai în straturi subţiri şi deaceea ea este foarte importantă pentru cercetarea straturilor superficiale.

1) Z. G. Pinsker, Realizările chimiei, 11, 63 (1942) vezi lucrările din K. Z. 69, ed. III-a (1933) dedicate roentgeno şi electronografiei sistemelor coloidale.

Scanned with OKEN Scanner

V. PROPRIETĂȚI OPTICE

Studiul proprietăților optice ale sistemelor coloidale ne permite să ne dăm seama de influența dispersiunii asupra însușirilor materiei. Inafară de aceasta, proprietățile optice ale sistemelor dispersate coloidal au o extrem de mare importanță teoretică și practică.

1. REFRACȚIA LUMINII

La trecerea luminii printr'un sistem dispers se observă trei fenomene: refracția, difuziunea și absorbția luminii.

Dacă dimensiunea particulei este cu mult mai mică decât lungimea undei de lumină, atunci lumina se refractă absolut normal și sistemul posedă indici de refracție determinați; în acest caz pentru soluri se aplică formula lui Landoldt pentru soluțiile moleculare:

$$R_S = R(1-c_1) + R_K c_1 \qquad (26)$$

unde R_K, R și R_S sunt respectiv valorile refracției solului, solventului și a substanței disolvate, iar c_1 — cantitatea în grame de substanță coloidală, la $1-c_1$ grame solvent.

Refracția este o mărime caracteristică a unei substanțe date, conform experiențelor lui Gladstone și Dahl,

$$R = \frac{n-1}{\delta}$$

unde n = indicele de refracție, iar δ = densitatea substanței.

L. Lorenz (Copenhaga) și G. A. Lorenz (Leyda) au dedus teoretic o altă formulă pentru refracție.

$$R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{\delta}$$

Formula Lorenz e mai precisă. Dar având în vedere că formula lui Gladstone e mult mai simplă și că valorile obținute

coincid cu datele experimentale, vom folosi în cazul nostru această formulă. Inlocuind în ecuaţia (26) mărimile R, vom obţine :

$$\frac{ns-1}{\delta_S} = \frac{n-1}{\delta}\left(1-c_1\right)+\frac{n_K-1}{\delta_K}\cdot c_1 \qquad (27)$$

unde ns = indicele de refracţie al solului n— al solventului, n_K — al substanţei coloidale, δs — densitatea solului (soluţiei), δ — cea a solventului, şi δ_K — a substanţei coloidale. Deobicei, concentraţia se exprimă în grame de substanţă, care se găsesc într'un cm^3 de soluţie. Să notăm această concentraţie cu c. E clar, că cele două concentraţii sunt legate între ele prin relaţia :

$$c_1 = \frac{c}{\delta s}$$

Inlocuind în ecuaţia (27) valoarea c_1 cu valoarea c obţinem:

$$ns-1 = \frac{n-1}{\delta}\left(\delta s - c\right)+\frac{n_K-1}{\delta_K}\cdot c \qquad (28$$

O serie de cercetători au observat că indicele de refracţie al solurilor variază liniar în funcţie de concentraţie. Aceasta se explică prin faptul că în soluţiile coloidale, contractarea e foarte mică. Solurile se formează din faza dispersă şi mediul de dispersiune aproape fără schimbare de volum.

Pe baza aceasta, P. Holodnâi [1]) (1903) a propus formula :

$$\delta_S = \delta + c - \frac{c\delta}{\delta_K}$$

sau

$$\delta_S = \delta + c.\frac{\delta_K-\delta}{\delta_K} \qquad (30)$$

care exprimă relaţia liniară între c şi δs.

Folosind această formulă, P. Holodnâi a determinat densitatea Ag şi Se coloidali, A. Dumanschi —densitatea $Si\,O_2$, iar S. Oden — a sulfu'ui. Toţi au confirmat exactitatea formulei. Aceeaşi formulă a fost propusă în 1909 de J. Perrin.

Dacă vom determina din ecuaţia (29) valoarea $(\delta_S - c)$ (pentru sisteme cu dispersiunea apropiată de cea moleculară, formula

1) P. Holodnâi, J.R.F.H.O. 36, II, 385 (1903) ; 38, II, 427 (1906) ; A. Dumanschi şi B. Pucicovschi, J.R.F.H.O 61, 1301 (1929); A. Dumanschi şi B. Tarasov 49, 186, (1917).

nu e aplicabilă) şi o vom înlocui în ecuaţia (28), atunci vom obţine formula propusă de Dumanschi [1]) :

$$n_S = n + c\,\frac{n_K - n}{\delta_K} \qquad (31)$$

care arată relaţia liniară între concentraţie şi indicele de refracţie.

Formula (31), propusă în anul 1915 de Dumanschi şi Tarasov [2]) a fost mai târziu dedusă din nou de Wiegner [3]) şi în anul 1931 controlată de Ermolenco [4]). In tabela 7 sunt indicate datele care arată cât de satisfăcător coincid valorile n_K, calculate după formula (31) cu cele observate direct.

E clar că formula (31) e aplicabilă numai în acele cazuri în care e aplicabilă şi formula (30).

Tabela 7

Indicii de refracţie

(după datele lui A. Dumanschi, B. Tarasov şi B. Pucicovschi)

Substanţa	n_K (calculat)	n_K (experimental)
caseina	1,50	1,57
gumă arabică	1,54	1,49
albumină din ou . . .	1,53	1,57
dextrina	1,54	1,56
gelatina	1,54	1,54
taninul	1,66	1,67

Marea asemănare a valorilor indicilor de refracţie la o serie de substanţe organice permite determinarea directă, cu ajutorul refractometrului, a concentraţiei de substanţă uscată într'una sau alta din soluţiile complexe care se întâlnesc în practică.

2. OPALESCENŢA

Dacă o rază de lumină trece printr'un sistem dispers, atunci, începând dela un anumit grad de dispersiune şi dacă există o dife-

1) A. Dumanschi şi B. C. Tarasov, Notele Institutului Agricol, Voronej 1 (1915).
2) A. Dumanschi şi B. C. Tarasov, Notele Institutului Agricol, Voronej 1 (1925).
3) G. Wiegner, K. Z. 20, 7 (1917).
4) N. F. Ermolenco, J. O. H., 1, 21 (1931).

Scanned with OKEN Scanner

renţă între indicele de refracţie al mediului şi cel al fazei disperse, se observă o difuzare laterală a luminii, putându-se astfel observa fascicolul de lumină care trece prin mediu sub forma unei benzi opalescente. La o mărire ulterioară a gradului de dispersiune, difuziunea luminii creşte, atinge un maxim şi începe să scadă, ajungând la o valoare foarte mică, când gradul de dispersiune al sistemului devine molecular.

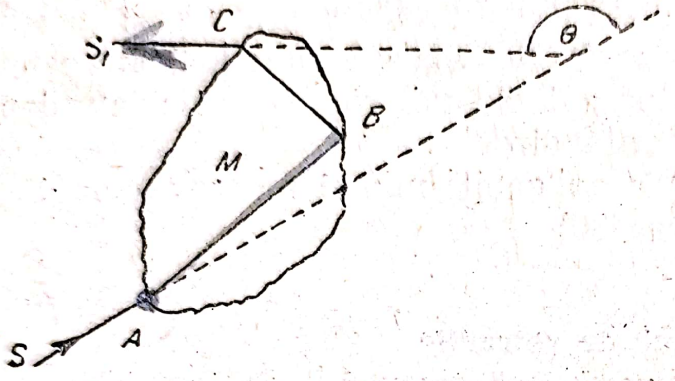


Fig. 19. — Difuziunea luminii de particulele suspensiei.

Sistemele care dau difuziune se numesc **medii opalescente** (optic neomogene), iar cele care nu dau opalescenţă se numesc **medii optic goale** (omogene).

Opalescenţa se explică prin difuziunea razei de lumină, ceeace poate avea loc din diverse motive, în funcţie de gradul de dispersiune. Dacă particulele sunt mai mari decât lungimea undei de lumină, atunci difuziunea luminii se datoreşte următoarelor cauze: 1) refracţiei, 2) reflecţiei luminii de către particule şi 3) reflecţiei totale interioare.

Din figura 19 se poate vedea cum se produce devierea razei de lumină la difuziune; această figură reprezintă o difuziune însumată, datorată refracţiei şi reflecţiei totale interioare. Săgeata S arată direcţia razei, care a suferit la întâlnirea cu particula M o refracţie în punctul A, o reflecţie totală în punctul B şi încă o refracţie în C. Ca rezultat a avut loc o deviere a razei cu un unghi θ.

Razele de lumină, difuzate de particulă, se împrăştie în toate direcţiile, se întâlnesc cu particulele vecine şi sunt din nou difuzate. Cercetarea fenomenului de difuziune a luminii pentru diferite mărimi de particule a fost făcută de Blumer [1]) şi Pocrovschi [2]). In tab. 8 sunt indicate datele care caracterizează probabilitatea difuziunii luminii.

---

1) H. Blumer, Z. Phys, 32, 119 (1925); 38, 304 (1926).
2) G. Pocrovschi ş. a., Z. Phys, 35, 633 (1926); 43, 769 (1927).

Tabela 8

Probabilitatea difuziunii luminii [1])

Difuziunea la	Substanța (în pulberi)			
	mica	praf de sticlă	cretă	talc
reflecție	1	1	1	1
refracție	0	1	1	1
reflecție totală internă . . .	0	0,5	0,5	0,5
difracție	0	1	0	0

Din această tabelă se vede că probabilitatea difuziunii de către pulberi este aceeași la reflecție ca și la refracție; probabilitatea difuziunii la reflecție totală este de două ori mai mică. E interesant de relevat că mica dă numai o singură difuzare la reflecție, ceeace se explică prin forma de plăci a particulelor. De aici rezuită, că cercetarea difuziunii luminii ne poate da un indiciu asupra formei particulelor disperse. Lumina difuză este parțial polarizată [2]).

Dacă considerăm două medii opalescente, cu particule de aceeași formă și aceleași dimensiuni, dar de diferite concentrații, atunci intensitatea luminii difuze (opalescenței) va fi direct proporțională cu concentrația, dacă concentrația nu variază prea mult. Pe acest principiu, se bazează construcția aparatelor, numite **nefelometre**, care permit compararea opalescenței a două medii și determinarea raportului concentrațiilor a două suspensii. Vom cita ca exemplu nefelometrul lui Kleiman (fig. 20). Aparatul se bazează pe următoarele: Eprubeta 1 cu mediul opalescent de cercetat se plasează în spatele ecranului 2, prevăzut cu o deschidere, în a cărei parte superioară este fixată

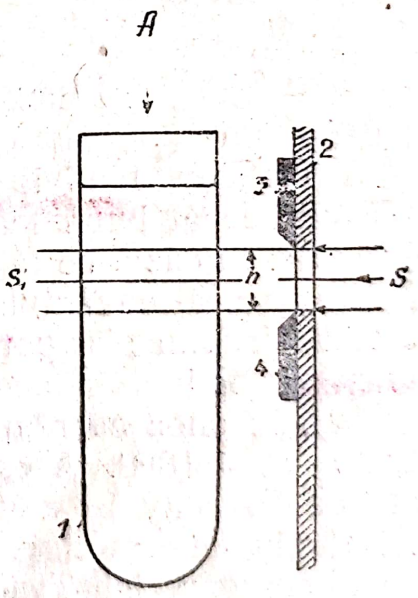


Fig. 20.

1) G. Pocrovschi, K. Z. 45, I (1928).
2) Vezi de ex. G. Pocrovschi, Z. Phys., 41, 493 (1927).

o placă imobilă 3, iar în partea inferioară — o placă mobilă 4, care poate fi ridicată și coborîtă printr'o cremalieră.

Datorită mobilității plăcii 4, se poate obține o deschidere mai mare sau mai mică. In fața deschiderii se plasează o sursă de lumină S, care trimite un fascicol de raze SS_1 care luminează mediul din eprubeta 1. Intensitatea luminozității soluției opalescente de grosime h se observă din punctul A. Gradul acestei intensități se compară cu intensitatea luminozității unei soluții opalescente, pregătite dinainte și care se găsește într'o eprubetă asemănătoare situată (alături de eprubeta 1) în fața deschiderii de lățime h_1 luminată de aceeași sursă de lumină. Valorile h și h_1, se schimbă cu ajutorul cremalierelor, până când, observând din punctul A, vom obține aceeași intensitate a celor două opalescențe; atunci

$$h : h_1 = c : x$$

unde h = lățimea deschiderii din fața soluției opalescente de concentrație necunoscută și h_1 = lățimea deschiderii din fața soluției de concentrație cunoscută c.

Cu nefelometrul e foarte ușor de determinat cantități mici de substanțe, care se obțin lesne sub formă de opalescențe uniforme. Actualmente, această metodă se răspândește din ce în ce mai mult [1]).

3. FENOMENUL LUI TYNDALL

Difuziunea luminii are loc și atunci când particulele sunt mai mici decât lungimea undei luminoase, dar cauza fenomenului e alta. In cazul de față nu există reflecție sau refracție în adevăratul sens al cuvântului, ci are loc difracția luminii, care întâlnește în drumul său particule coloidale. Fenomenul de difuziune a luminii, obținut în acest caz, poartă numele de fenomenul lui Tyndall, în onoarea renumitului fizician Tyndall, care l-a descoperit în anul 1869. Acest fenomen a fost observat pentru prima dată de Faraday în anul 1857. Teoria fenomenului a fost dată mai târziu de Rayleigh.

Fenomenul lui Tyndall se observă ușor în felul următor: într'o cameră întunecoasă se toarnă într'o cuvă 1 (fig. 21) cu pereți plani paraleli, apă distilată curată, lipsită de praf; în fața cuvei, la o distanță oarecare, se plasează o lampă cu arc voltaic,

1) J. H. Joe, Analiza chimică fotometrică, vol. II, Nefelometria (traducere) 1936.

cu un condensator 2, care trimite un fascicol puternic de lumină în cuvă. Trecând prin apă, raza nu dă o bandă luminoasă — un con de lumină, ceeace înseamnă că avem de a face cu un **mediu optic gol.**

Dacă acestei ape i se adaugă o cantitate mică de soluție alcoolică de ceară sau cauciuc cu scopul de a obține un sol, atunci raza care trece va deveni vizibilă — se va obține un con luminos cu luminiscență albăstruie — **conul lui Tyndall.**

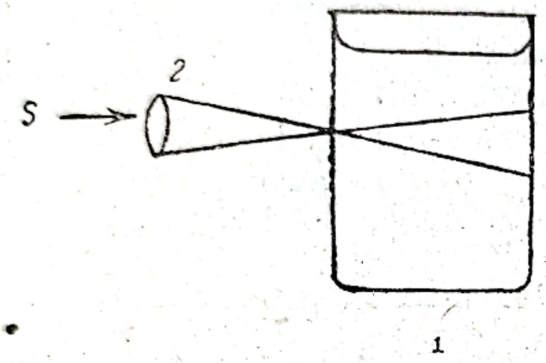


Fig. 21. — Observarea fenomenului lui Tyndall.
1. cuva; 2. condensatorul.

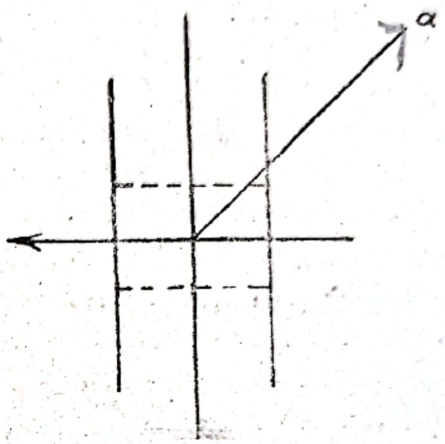


Fig. 22. — Fenomenul lui Tyndall.

Dacă asupra unei particule sferice de volum v se îndreaptă o rază albă polarizată linear, de intensitate I_o și de lungime de undă λ, atunci intensitatea I a luminii difuze, observabile în direcția care formează cu raza incidentă unghiul α (fig. 22) va fi exprimată prin următoarea ecuație:

$$I = K I_o \frac{v^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \sin^2 \alpha \qquad (32)$$

unde n_1 = indicele de refracție al particulei disperse,
n_2 = indicele de refracție al mediului,
K = coeficient numeric,
x = distanța particulei de observator.

Când $\alpha = 90^0$ (adică perpendicular pe raza incidentă) intensitatea e egală cu:

$$I = K I_o \frac{v^2}{\lambda^4 x^2} \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 \qquad (33)$$

Valoarea difuziunii totale a luminii de către particulă se obține din ecuația (32), integrând-o după suprafața sferei de rază x.

Dacă într'o unitate de volum se găsește nu una, ci ν particule, atunci la $x = 1$ valoarea difuziunii totale a sistemului este egală cu:

$$H^2 = K_1 I_0 \frac{\nu v^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 - 2n_2^2}\right)^2 \qquad (34)$$

Pe baza acestei ecuații a lui Rayleigh, dedusă pentru cazul particulelor neconducătoare (dielectrice) se pot trage următoarele concluzii: Cantitatea de lumină difuzată crește repede cu micșorarea dispersiunii (proporțional cu v^2 sau cu r^6); apoi, dacă lumina incidentă este albă, atunci în fascicolul de lumină dispersată se vor găsi mai cu seamă raze de lungimi de undă mai mici (în dependență invers proporțională de λ^4). Deaceea conul lui Tyndall al solurilor incolore are o coloraţie albăstruie, iar lumina care trece, o coloraţie galben roșiatică, de ex. la hidrosolul cerii. In cazul când fenomenul Tyndall provine dela o rază monocromatică, atunci lumina difuzată va avea aceeași lungime de undă ca și lumina incidentă.

Prin aceasta, fenomenul lui Tyndall se deosebește de lumina de fluorescență, a cărei lungime de undă este întotdeauna mai mare decât a luminii incidente.

Dependența lui H de ν și v permite de a se determina cu ajutorul dispersiunii luminii, atât concentraţia fazei disperse (numărul de particule e proporțional cu concentraţia), cât și volumul particulei, adică dispersiunea ei (Meklenburg[1]). Inafară de aceasta, efectul Tyndall este cu atât mai intens, cu cât e mai mare diferența între indicii de refracție n_1 și n_2. De ex., efectul la solul de albumină este mult mai mic decât la solul de As_2S_3 de aceeași concentraţie și dispersiune (Freundlich).

Influența inegalității indicilor de refracţie asupra valorii opalescenței unui sistem dispers, poate fi foarte bine observată pe emulsii. Emulsiile sunt deobicei foarte opalescente, dar dacă lichidul se alege în așa fel, încât să existe o egalitate între indicii de refracţie, atunci se obține o emulsie complect clară, neopalescentă. O astfel de emulsie dă, de pildă, glicerina în tetraclorură de carbon, în prezența oleatului de calciu[2]).

Acum e clar dece hidrosolii combinațiilor anorganice dau un efect Tyndall net, pe când la combinațiile organice cu acelaș grad de dispersiune, acest efect e mult mai puțin clar.

---

1) W. Meklenburg, K. Z. 16, 97 (1915).
2) Holms, Ghid de laborator pentru lucrări de chimie coloidală (traducere) 103, L. 1930.

Aceasta înseamnă că o simplă comparaţie a clarităţii luminii difuze nu poate fi un indiciu pentru mărimea gradului de dispersiune.

O serie de autori (Meklenburg, Kamerling-Ones ş. a.) au construit aparate care permit să se compare intensitatea efectului Tyndall H cu intensitatea luminii incidente I_0:

$$H = K_2 I_0 \frac{\nu v^2}{\lambda^4} \qquad (34\ a)$$

Aceste aparate au fost denumite **tindalometre** [1]); ele permit să ne dăm seama despre dispersiunea sistemului.

Toate comparaţiile descrise se pot face la sistemele monodisperse. La sistemele polidisperse, prezenţa chiar a unui mic număr de particule cu dispersiune mică (cu v mare) poate denatura complect rezultatele observaţiei, prin faptul că lumina puternică difuzată de un număr mic de particule mari va absorbi complect lumina slabă a celor mici şi din observaţie se va putea trage o concluzie falsă asupra dispersiunii sistemului.

Dacă lumina incidentă nu e polarizată, atunci se face polarizarea razei difuzate. Cantitatea de lumină polarizată la difuziune, depinde în acest caz de unghiul α, sub care se observă fenomenul şi de mărimea particulelor. La particule mici, sferice, lumina, a cărei direcţie la difuziune este perpendiculară pe direcţia razei incidente, este **total polarizată**, iar planul oscilaţiilor razei polarizate este strict perpendicular pe planul în care se găseşte raza incidentă şi raza difuzată, care merge spre observator, adică perpendicular pe planul figurii. La toate celelalte valori ale unghiului α, cantitatea de lumină polarizată e mai mică. La creşterea mărimii v a particulei, cantitatea de lumină polarizată se micşorează, iar în direcţie perpendiculară o parte din lumină rămâne nepolarizată.

Deaceea, studiind gradul de polarizare al luminii difuze putem să ne facem o imagine despre dispersiunea sistemului (G. Pocrovschi [2]), Mie [3]), Herzog [4]).

Pe baza teoriei electromagnetice a luminii, Mie a dat o formulă pentru difuziunea luminii, aplicabilă la particule de orice dimensiuni. Ecuaţia lui Mie se deosebeşte de ecuaţia lui Rayleigh prin prezenţa unor membri auxiliari, care la $r = 50\ m\mu$ şi

1) Ann. Phys. 43, 1145 (1913); Z. Anorg. Chemie 74, 239 (1912); K Z. 14, 172, 15, 149 (1914); 16, 97 (1915).
2) G. Pocrovschi, Z. Phys. (1926-1928).
3) G. Mie, Ann. Phys, 25, 377 (1908).
4) R. Herzog u. B. Lange. Ber, 62, 2628 (1929).

mai puţin, capătă valori atât de mici, încât ele se pot neglija şi atunci ecuaţia lui Mie se transformă în ecuaţia lui Rayleigh.

Conform experienţelor lui Meklenburg, formula teoretică a lui Rayleigh e aplicabilă la particule a căror rază nu trece de 47 m μ.

Theorell [1]) a micşorat, în lucrările sale, această limită până la 20—30 mμ. Pentru particule mai mari decât dimensiunile indicate se observă abateri dela formula lui Rayleigh, iar la scăderea dispersiunii, intensitatea luminii difuzate I, începe să varieze, nu invers proporţional cu puterea a patra a lui λ, ci cu o putere mai mică. De ex., pentru particule cu $r > 47$ m μ se obţin mai întâi valori invers proporţionale cu λ^3, apoi cu λ^2, şi în sfârşit cu λ. Când particulele devin într'atât de mari, încât raza de lumină se reflectă pe suprafaţa lor, atunci indicele λ devine egal cu zero şi formula lui Rayleigh nu se mai poate aplica. In acest caz, difuziunea luminii provine din cauzele arătate mai sus.

Ecuaţia a fost dedusă pentru particule sferice. Pentru particulele de altă formă se obţin relaţii mai complicate.

Formula lui Rayleigh se referă la soluri incolore, ale căror particule nu conduc curentul electric. Fenomenul va fi mai complicat, când e vorba de particule metalice. Acest caz a fost studiat de Mie, Müller [2]) şi Gans. Complicaţia fenomenului o constitue faptul că, în conformitate cu formula lui Rayleigh, variaţia intensităţii luminii difuze trebue să scadă treptat odată cu scăderea volumului particulelor (dispersiunii), în timp ce pentru solurile metalice intensitatea trece printr'un maxim net (vezi fig. 2).

Fenomenul lui Tyndall trebue să se manifeste şi în sistemele cu dispersie moleculară. Astfel, Rayleigh [3]) explică culoarea albastră a cerului prin difuziunea Tyndall a luminii solare de către moleculele aerului. Există o serie de încercări de a determina efectul Tyndall la soluţiile compuşilor macromoleculari.

Gans [4]) a cercetat efectul Tyndall la soluţiile de zahăr, în care caz raza difuză a fost complect polarizată, ceeace era de aşteptat la un asemenea grad de dispersiune. E posibil ca şi înseşi moleculele de apă să dea acest efect, în special dacă se foloseşte lumina ultravioletă [5]).

---

1) T. Theorell, K. Z. 53, 322 (1930); 54, 150 (1931); L. I. Smirnov, J. Col. 1, 80 (1935).
2) E. Müller, Ann. Phys. (4), 35, 500 (1911).
3) Rayleigh, Phil. Mag. 47, 375 (1899).
4) R. Gans, Phys. Z. 24, 65 (1923).
5) H. Schade u. H. Lohfert, K. Z. 51, 65 (1930).

Scanned with OKEN Scanner

N. N. Andreev [1]) a folosit fotoelementul pentru a face determinări tindalmetrice.

Acest aparat e uşor de folosit când are loc efectul Tyndall şi când difuziunea se produce din cauza reflecţiei pe suprafaţă.

In primul caz, fenomenul se produce conform formulei $I = K \nu v^2$, iar în al doilea caz — conform formulei $I = K_1 \nu S$, unde S = suprafaţa particulei.

Analizând constantele $K = \frac{I}{\nu v^2}$ şi $K_1 = \frac{I}{\nu S}$ găsim, că pentru particule mici (mai mici decât lungimea de undă) constanta este K, iar pentru particule mai mari decât lungimea de undă, constanta e K_1.

Găsind valoarea I şi folosind formula (34a) se poate determina dispersiunea sistemului.

4. ABSORBŢIA LUMINII (COLORAŢIA)

Solurile au coloraţii diferite, iar foarte des această culoare nu este caracteristică pentru substanţa care intră în sistemul dispers, ci este în funcţie de gradul de dispersiune. De ex., hidrosolurile de aur puternic dispersate, care se compun din particule primare, au o coloare roşie-rubinie, cele formate din particule secundare şi de grad superior, au o coloraţie violetă sau indigo; tot indigo sunt şi solurile puternic dispersate de sulf. Solurile de argint au o coloraţie roşie şi verde. Intensitatea coloraţiei solurilor este foarte mare şi adesea întrece intensitatea coloraţiei coloranţilor cristalini. Intensitatea coloraţiei depinde de dispersiunea particulelor. Mie şi Svedberg au studiat maximul de coloraţie pentru aur la un grad mediu de dispersiune coloidală (vezi fig. 2).

Dependenţa dintre coloraţie şi gradul de dispersiune se vede foarte bine la pelicule subţiri, care sunt sisteme cu un grad de dispersiune unidimensional. Acest fenomen se observă la peliculele de uleiuri, întinse pe suprafaţa apei, care pelicule apar colorate în toate culorile, la peliculele baloanelor de săpun şi la coloraţia oţelului călit, din cauza formării pe suprafaţa acestuia a unor straturi foarte subţiri de oxizi. Este uşor de făcut o experienţă care să arate că, coloraţia peliculei depinde de grosimea ei. Pentru aceasta se cufundă un inel de sârmă într'o soluţie de săpun, şi, plasându-l în aşa fel încât lichidul să se poată scurge,

1) N. Andreev, J.R.F.H.O. 62, 2091 (1930); K. Z. 43, 14 (1927); 52, 184 (1930) J. O. H. I, 817 (1931).

se obține pe inel o peliculă care se subțiază treptat în direcția de jos în sus, pe măsură ce lichidul se scurge. Observând pelicula, se poate vedea că, coloraţia se schimbă treptat; ea capătă culori foarte vii, iar la o peliculă foarte subțire de cca 6 mμ — devine complect neagră. Asemenea coloraţii sunt ușor de observat la peliculele baloanelor de săpun. Coloraţia depinde de interferența razelor reflectate de pe suprafața exterioară și interioară a peliculei. Un alt exemplu sunt emulsiile colorate, în lichide absolut incolore, care se pot colora în toate culorile spectrului, emulsionând, de pildă, glicerina în acetat de amil cu nitroceluloză în prezența benzenului. Variind cantitatea de benzen, se pot varia coloraţiile emulsiei [1]). Avem de-a-face aici cu cazul unui sistem puțin dispersat. Coloraţia se obține din cauza unei diferențe convenabile între indicele de refracție al fazei disperse și cel al mediului. Un sistem colorat analog, se poate obține și pentru un mediu lichid și o fază dispersă solidă și colorată (sticla).

Lumina care trece prin sol este absorbită din următoarele cauze: 1) ca o urmare a absorbției, care poate fi selectivă; în acest caz solul sau suspensia sunt colorate în lumina care le străbate; 2) din cauza difuziunii luminii, din motivele indicate mai sus; în acest caz, solul e colorat în lumină reflectată și coloraţia e diferită de aceea pe care o are în lumina care-l străbate.

Absorbția luminii, datorată primei cauze se supune legii lui Lambert Beer, exprimată prin formula:

$$I = I_0 \cdot e^{-kx} \qquad (35)$$

unde x = grosimea stratului absorbant de lichid și $e = 2{,}718$. Formula a fost dedusă pornind dela considerentul că fiecare strat de soluție, de grosime dx absoarbe o parte din lumină, care pătrunde în el, egală cu $\frac{dI}{I}$. Să aplicăm legea lui Beer soluțiilor moleculare. Formula poate fi întrucâtva schimbată, introducând concentrația c a substanței disolvate:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \times c} \qquad (35a)$$

unde k este coeficientul de absorbție a luminii pentru o anumită lungime de undă.

Pentru a cerceta absorbția luminii, raza albă se trece printr'un mediu colorat, obținându-se un spectru de absorbție și se cercetează intensitatea I a razelor de diverse lungimi de undă.

---

1) H. Holms a Cameron, J. Am. Ch. Soc. 44, 71 (1922); H. Holms, Ghid de laborator (traducere) 106, 1930.

Asemenea determinări se fac cu **spectrografe** sau cu **spectrofotometre** [1]).

Pentru comparaţii mai simple de soluţii la fel colorate servesc fotometrele, de ex. fotometrul de tip Dubeaux. Principiul construcţiei fotometrului se bazează pe măsurarea înălţimilor a două straturi de soluţie colorată, care trebue să fie astfel aleasă, încât dacă vom privi în lungul înălţimii straturilor A şi B (fig. 23) ecranul luminos I—I, să putem observa o coloraţie de egală intensitate. Atunci, în baza ecuaţiei (35a) vom obţine relaţia $cd = c_1 d_1$, care permite determinarea concentraţiei căutate c a soluţiei.

Legea lui Lambert-Beer a fost dedusă pentru soluţiile obişnuite; pentru a putea fi aplicată la soluri [2]) trebuia dovedit că constanta k nu depinde nici de concentraţia c, nici de grosimea stratului. Cercetarea influenţei concentraţiei a arătat că legea nu poate fi aplicată solurilor metalice cu particule mari, cu care a lucrat Scarpa [3]); solurile foarte disperse ale metalelor, cu care a lucrat Svedberg [4]) se supun legii absorţiei şi constanta k nu depinde de diluţie.

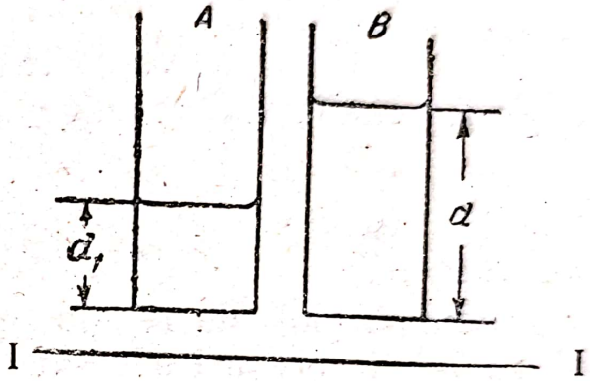


Fig. 23. — Schema colorimetrului (fotometrului) Dubeaux I-I ecran.

La cercetarea hidrosolurilor nemetalice s'au observat abateri dela legea lui Lambert-Beer la variaţii mari ale concentraţiilor. După Theorell [5]), grosimea stratului absorbant poate să varieze considerabil, legea rămânând valabilă. Studiul influenţei concentraţiei (diluţiei) a arătat că în această direcţie, trebue multă atenţie căci la diferenţe considerabile de concentraţii ale soluţiilor comparabile (soli) proporţionalitatea nu se mai menţine. Abaterile sunt deosebit de mari la gelatine şi la soluri analoage.

Având în vedere, că la luminarea solurilor incolore are loc fenomenul Tyndall şi că o parte din lumină se dispersează, trebue

---

1) P. Rona, Lucrări practice de chimie fizică (trad.) 1930; D. Iou, Colorimetria (trad.), 1935; F. Weigert, Metode optice în chimie (trad.), 10-255 (1933).

2) Wo. Ostwald, Licht und Farbe, 312-340 (1924).

3) O. Scarpa, K. Z. suppl. II, 50 (1908).

4) Th. Svedberg, Arkiv. Kem.; 3 Nr. 20 (1909); 4, Nr. 12 (1911); Z. phys. Ch. 66, 758 (1909).

5) Theorell, K. Z. 53, 322 (1930).

Scanned with OKEN Scanner

să ne aşteptăm ca o cantitate corespunzătoare de lumină să fie absorbită. Deaceea Tyndall sfătueşte ca, la determinarea concentraţiei cu spectrofotometrul, la concentraţii mici ale solului, să se folosească de preferinţă raze cu lungimi de undă mici, iar la concentraţii mari, din cauza marii lor puteri de absorbţie — partea roşie a spectrului.

Având în vedere că la iluminarea cu lumină albă, aşa cum rezultă din formula lui Rayleigh, se dispersează raze cu lungime de undă mică, solurile incolore şi albe dau prin transparenţă o coloraţie portocalie, care nu este o coloraţie proprie a substanţei solului, ci provine din difuziunea luminii. O asemenea coloraţie se observă bine la ceţuri şi fumuri; fumul albăstrui indică o dispersiune mare.

Pornind dela aceasta, Theorell, combinând ecuaţiile lui Rayleigh şi ecuaţia (35), ajunge la următoarea relaţie:

$$I = I_0 \cdot e^{-k \frac{\nu v^2 d}{\lambda^4}} \qquad (36)$$

Ecuaţia (36) dă relaţia între intensitatea luminii incidente şi a luminii care a traversat mediul, în funcţie de numărul ν a particulelor coloidale din sol (adică concentraţia), în funcţie de volumului lor v, de grosimea stratului de sol d şi de lungimea de undă λ a luminii dispersate. După cum lumina, dispersată de un sol incolor are o coloraţie anumită, tot aşa şi raza albă, care a trecut prin sol, devine şi ea colorată şi în lumina care a traversat mediul, solul pare colorat. Ne este deja cunoscut că indicele lungimii de undă rămâne egal cu patru numai la un anumit grad de dispersiune. Când însă dimensiunea particulelor trece de 20-30 $m\mu$, indicele scade la 3,2 şi în fine la 0. Folosind acest fapt, Theorell [1]) a dat o metodă de determinare a dispersiunii solurilor incolore, cercetând absorbţia luminii. La început, curba de absorbţie urcă, atinge un maxim, iar la o mărire ulterioară a dimensiunii particulelor, coboară.

1) T. Theorell, K. Z. 53, 322 (1930); 54, 58 (1931); L. B. Smirnov, Bul. ştiinţ. inst. chim. col. Nr. 1, 79 (1934).

Scanned with OKEN Scanner

VI. ULTRA- ŞI ELECTRONOMICROSCOPIA

1. ULTRAMICROSCOPUL

Conform cercetărilor lui Rayleigh, la fenomenul Tyndall lumina este dispersată de fiecare particulă. Astfel, fiecare particulă este un centru luminos, iar intensitatea luminii difuzate, este direct proporţională cu v^2 sau r^6.

Dacă deasupra conului luminos al lui Tyndall s'ar plasa un microscop, cu ajutorul căruia să se poată distinge particulele separate, care se găsesc la o oarecare distanţă una de alta, atunci, în câmpul de vedere al microscopului, vom vedea puncte luminoase.

Microscopul construit în acest fel poartă denumirea de **ultramicroscop.**

Ultramicroscopul se deosebeşte de cel obişnuit prin aceea că la microscopul obişnuit obiectul se luminează fie de jos (observaţie în lumina incidentă), fie de sus (observaţie în lumina reflectată).

La observaţia cu ultramicroscopul, luminarea obiectului se face **lateral,** iar pe fondul negru, neluminat, se văd particulele care sunt luminoase datorită luminii difuzate.

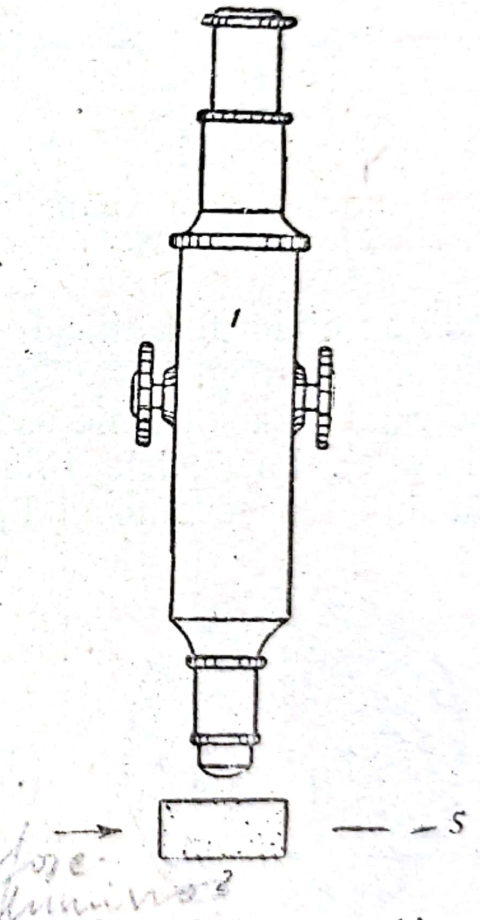


Fig. 24. — Observarea obiectului la microscop, la o iluminare laterală.
1. microscop; 2. cuva.

In fig. 24 este arătată direcţia fasciculului de iluminare S, emis de lampa cu arc, poziţia microscopului 1, a cărui axă optică este dispusă perpendicular pe direcţia razei S şi poziţia cuvei 2, cu pereţi paraleli, umplută cu sol.

Ultramicroscopul a fost construit în anul 1903 de Siedentopf

și Zsigmondy [1]). El poartă denumirea de **ultramicroscop cu fantă** și are următoarea construcție (fig. 25). O lampă puternică cu arc 3, care se găsește într'o cutie metalică, trimite prin fanta 4, un fascicol de lumină pe lentila 5. Aceasta din urmă dă imaginea craterului cărbunelui în fanta 6, de secțiune dreptunghiulară. Secțiunea dreptunghiulară a fantei 6, puternic luminată, este proiec-

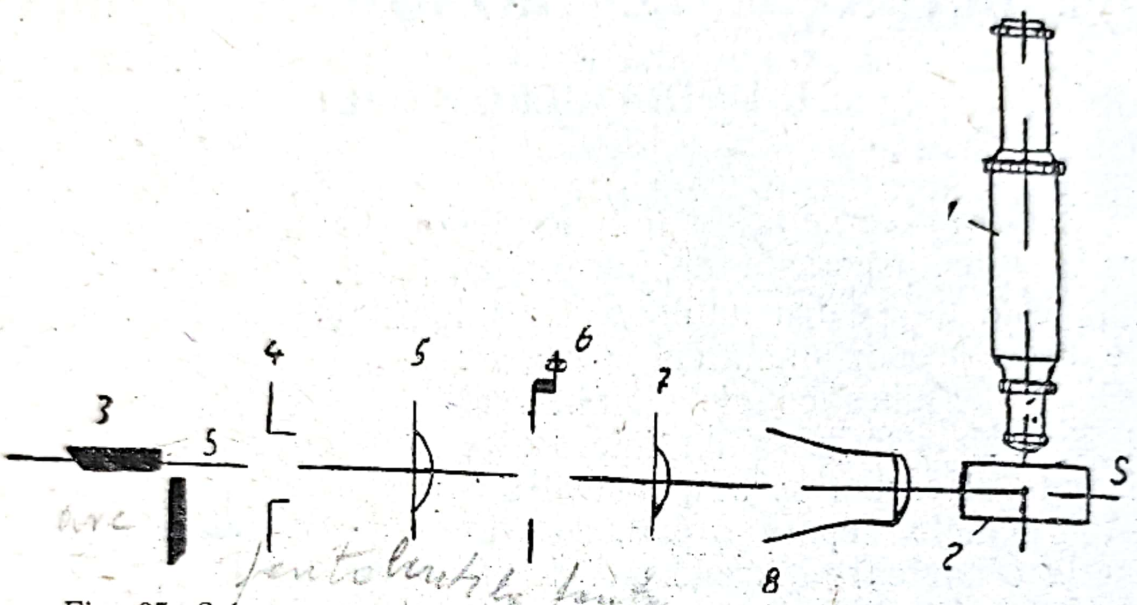


Fig. 25. Schema **ultramicroscopului cu fantă**,
1. Microscopul; 2. cuvă; 3. lampa cu arc; 4. fanta; 5, 7 și 8 lentile; 6. fanta

tată cu ajutorul lentilelor 7 și 8 sub forma unei raze fine a secțiunii dreptunghiulare în cuvă 2, în care se introduce solul de cercetat. (La ultramicroscoapele de construcție recentă, lentila 7 lipsește). Particulele solului, luminate de o rază puternică de lumină, dau fenomenul Tyndall și fiecare particulă devine centru luminos. De cuva 2 este legat microscopul 1, cu ajutorul căruia se observă particulele luminoase.

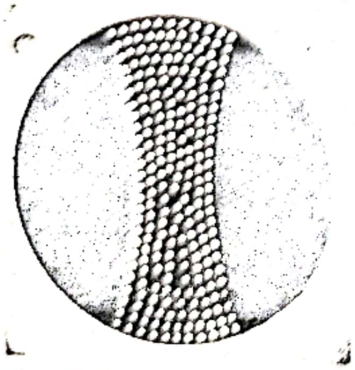


Fig. 26. — Imaginea unui sol, observat cu ultramicroscopul cu fantă.

In fig 26 se arată imaginea unui sol observat cu ultramicroscopul cu fantă; ea reprezintă un con, în care se văd particule luminoase.

Particulele mici dau foarte puțină lumină dispersă; ele nu sunt vizibile separat și numai în număr mare dau un câmp luminos comun. Asemenea particule se numesc **amicroni**; deobicei ele sunt mai mici de 2 mμ. Particulele mai mari

1) H. Siedentopf u. R. Zsigmondy. Ann. Phys. (4), 10, 1 (1903).

de 2 mμ și care se văd bine la ultramicroscop, se numesc **submicroni**.

In soluri, particulele nu se găsesc în repaus, ci se mișcă energic; această mișcare poartă denumirea de mișcare **browniană**.

Particulele care se observă la ultramicroscop, sunt deobicei colorate. De multe ori unul și același sol are particule de diferite culori. Coloraţia diferită a particulelor e în legătură în primul rând, cu dispersiunea lor.

Cu ajutorul ultramicroscopului cu fantă se poate determina mărimea particulelor. Pentru aceasta, se delimitează în lichidul din cuva 2 (vezi fig. 25) luminat cu lumină laterală, un volum determinat w, în care se numără cantitatea de particule ν. Atunci volumul unei particule va fi:

$$v = \frac{w\,c}{\nu \delta_K} \tag{37}$$

unde c = concentraţia, δ_{K_1} = densitatea substanţei. Cunoscându-se forma geometrică a particulelor, se pot determina dimensiunile lor. Pentru o particulă sferică, vom determina raza în felul următor:

$$v = \frac{w\,c}{\nu \delta_K} = \frac{4}{3}\,\pi\, r^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4\,\pi}\,\frac{w\,c}{\nu\,\delta_K}} \tag{38}$$

Vom presupune că particulele sunt sferice, ceeace e aproape de realitate; totuşi se cunosc cazuri de existenţă a particulelor care au şi alte forme, de ex.: forma de elipsă, forma unui elipsoid de rotaţie, de bastonaşe, de plăci.

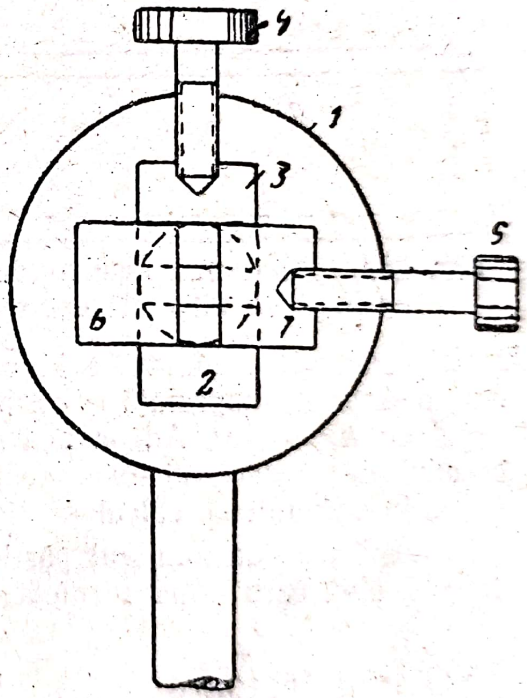


Fig. 27. — Schema construcţiei fantei optice.
1. disc; 2 şi 6. plăci fixe; 3 şi 7. plăci mobile; 4, 5. şuruburi micrometrice.

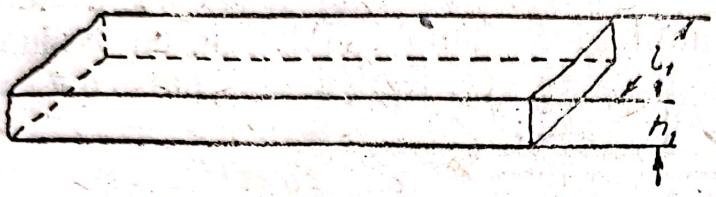
In tehnica numărătorii particulelor este foarte importantă măsurarea volumului delimitat pentru număratul particulelor (volumul de calcul).

Pentru aceasta serveşte construcţia specială a fantei optice. Pe discul 1 (fig. 27), prevăzut la mijloc cu o deschidere, e fixată imobil o placă 2, iar deasupra ei, o placă mobilă 3, legată prin şurubul micrometric 4. Rotind şurubul micrometric, se poate deplasa placa 3 în sus şi în jos, lăţind sau îngustând distanţa h între plăcile 2 şi 3. Lateral, este fixată placa 6 şi placa mobilă 7, legată prin şurubul micrometric 5, care permite apropierea şi depăr-

tarea plăcii 7 de placa 6, variind astfel lățimea deschiderii. Cu ajutorul sistemului optic, în câmpul de vedere al microscopului se obține un fascicol de lumină dreptunghiulară (fig. 28). Lățimea fasciculului de lumină l_1 și adâncimea h_1 se găsesc în următoarea relație :

$$\frac{h_1}{l_1} = \frac{h}{l}$$

Lățimea l_1 se vede la microscop sub forma unei benzi luminoase și poate fi măsurată în centimetri cu ajutorul micrometrului ocular (o riglă situată în ocular). Adâncimea se măsoară rotind discul fantei optice în jurul axei (care este și axă optică) cu 90°. La o astfel de rotație cu 90°, adâncimea h_1 devine lățime pentru fascicolul de lumină de secțiune dreptunghiulară (fig. 28) și se poate măsura ușor cu ajutorul aceluiaș micrometru ocular. Măsurând în acest fel adâncimea, fanta se rotește înapoi cu 90° în jurul axei și lățimea măsurată a razei devine adâncime. Acum, în ocularul microscopului se introduce o diafragmă, care are o deschidere circulară



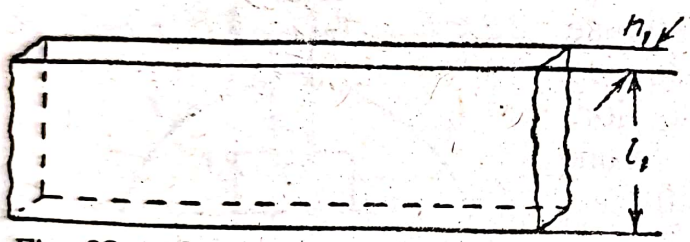


Fig. 28. — Secțiunea fasciculului de lumină în cuva ultramicroscopului.

pătrată, care, proiectându-se în câmpul de vedere al microscopului, delimitează o anumită suprafață $q\ cm^2$. Atunci volumul observat la microscop, va fi egal cu $h_1 = w cm^3$. Adâncimea h_1 trebue să fie mai mică decât adâncimea câmpului de vedere al microscopului, pentru ca toate particulele care se găsesc în **volumul de calcul** să fie văzute la fel de clar.

După ce s'au numărat particulele cuprinse în volumul de calcul, se fac calculele ulterioare după formula (38).

O numărătoare mai mult sau mai puțin precisă a particulelor, este posibilă la solurile monodisperse sau la cele polidisperse, la care nu există diferențe prea mari între dimensiunile particulelor. In toate celelalte cazuri nu se va obține o dimensiune reală a particulelor, ci una medie. Când însă diferența între dispersiunea particulelor separate este considerabilă, atunci ochiul nostru observă, deobicei, numai particulele mai mari, foarte luminoase și omite particulele mici, puțin luminoase, ceeace duce la erori mari. In acest caz, noi nu suntem în stare de a determina nici măcar mărimea medie a particulelor. Metoda numărătorii nu este aplicabilă, când în sol există simultan submicroni și amicroni,

Scanned with OKEN Scanner

căci aceştia din urmă nu pot fi număraţi din cauza slabei lor luminozităţi.

Pentru o determinare precisă a numărului de particule (la un sol aproximativ monodispers) este necesar de a se face numărători în diferite porţiuni ale solului, pentru care scop cuva se construeşte în aşa fel, încât să fie comod de a deplasa lichidul. O astfel de cuvă a fost propusă de Biltz. (fig. 29).

Un tub pătrat de sticlă, şlefuit — 1, înnegrit în partea centrală, are două ferestruici de cuarţ: una la partea superioară, deasupra căreia se află obiectivul microscopului 2, şi cealaltă lateral, prin care pătrunde raza de lumină. La una din părţile tubului este sudată o pâlnie 3, în care se toarnă solul, iar de partea cealaltă — un tub îndoit 4, cu o clemă. Cuva se fixează cu un dispozitiv special de obiectivul microscopului; între obiectiv şi ferestruică se introduce o picătură de imersiune apoasă. Apoi se toarnă solul în pâlnia 3, se desface clema, şi solul umple tot tubul. Acum putem face observaţii ultramicroscopice asupra lichidului, care se găseşte la microscop. Deschizând clema, se pot introduce la microscop noi porţiuni de sol pentru cercetare.

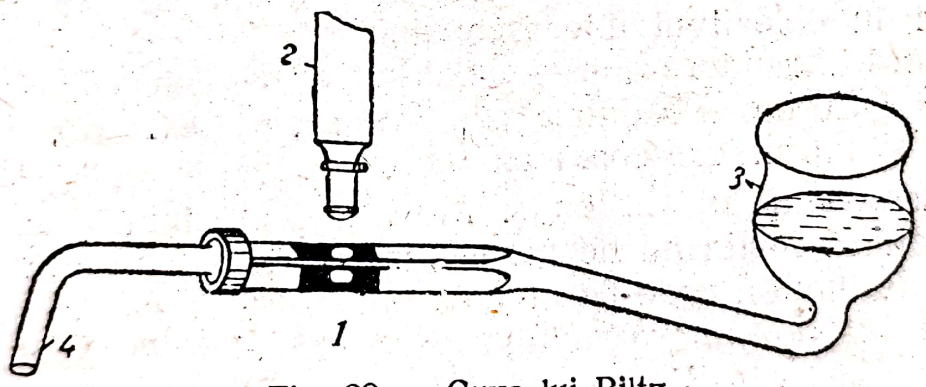


Fig. 29. — Cuva lui Biltz.
1. Tub şlefuit; 2. Microscop; 3. Cuvă; 4. Tub îndoit.

Perrin a arătat că la numărătoare se poate diminua eroarea la mai puţin de 1%, făcând mii de numărători şi luând media lor. La o sută de numărători, eroarea atinge 5%.

Inafară de numărătoarea directă a particulelor, cu ochiul, se poate măsura cu ajutorul micrometrului ocular distanţa medie între două particule vecine şi de aici se poate determina numărul mediu de particule într'un cm^3. Fie distanţa medie (obţinută din mai multe determinări) egală cu l, atunci o particulă se va găsi într'un volum l^3. De unde, într'un cm^3 se vor găsi $n = \frac{1}{l^3}$ particule.

Lucrări ultramicroscopice mari au fost efectuate de Zsigmondy, Perrin și Svedberg, iar mai târziu de Wiegner [1]).

Cu ajutorul ultramicroscopului se pot observa nu numai particulele dintr'un mediu lichid sau gazos, ci și dintr'unul solid. Pentru aceasta, în locul cuvei se pun bucățele șlefuite de corp solid. In acest fel au fost cercetate sticlele colorate a căror coloraţie depindea de substanţe puternic dispersate. De ex. coloraţia roșie depinde de prezenţa particulelor coloidale de aur sau cupru.

Inafară de ultramicroscopul clasic cu fantă, există și așa numitul **ultramicroscop cu imersiune** al lui Zsigmondy [2]). Acest sistem dă o iluminare foarte puternică, ceeace permite vederea particulelor separate de 2 $m\mu$, în timp ce ultramicroscopul obișnuit face vizibile numai particulele de 5 $m\mu$.

Inafară de tipurile de microscoape expuse mai sus, au mai fost construite și **condensoare.** Construcţia lor constă în aceea că lumina este reflectată de oglinda de iluminare a microscopului și pătrunde într'un sistem optic special, deasupra căruia se află lichidul de cercetat. Sistemul optic al condensorului este astfel construit încât raza de lumină, trecând prin el, traversează sistemul în direcţie laterală, dă efectul Tyndall, fără să pătrundă el însuși în obiectivul microscopului.

Primul ultramicroscop — condesor a fost construit de savanţii francezi Cotton și Mouton [3]) în acelaș an (1903) în care a fost inventat și ultramicroscopul cu fantă.

Condensorul lui Cotton și Mouton reprezintă o bucată de sticlă, șlefuită în formă de paralelipiped (2, fig. 30). Un fascicol puternic de lumină cade pe muchia oblică CD a paralelipipedului, situat pe măsuţa microscopului și suferă o reflecţie totală pe muchia inferioară BD a paralelipipedului. Raza reflectată intră în picătura de lichid acoperită cu sticlă și, fiind supusă pe sticlă unei reflexii totale, la graniţa cu aerul trece din nou în lichid. Se produce o iluminare laterală a lichidului și a particulelor coloidale care se găsesc în el. Deasupra se plasează microscopul 1, prin care se și observă particulele luminoase. Aparatul e foarte simplu și ne poate lămuri asupra principiului de construcţie al condensorului.

Ca exemplu de condesor perfecţionat, vom descrie **condensorul cardioid,** al lui Siedentopf. Acest condensor (fig. 31) se com-

1) G. Wiegner u. W. Russel, K. Z. 52, 1, 189 (1930).
2) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, K. Z. 14, 281 (1914).
3) A. Cotton et H. Mouton, C. r. 136, 1657 (1903); A. Cotton et H. Mouton, Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, Paris 1906.

pune din două sticle optice 1 și 2. Suprafața sticlelor este o cardioidă, adică o suprafață de rotație, a cărei secțiune meridiană este o curbă cardioidă.

Raza, trecând prin deschiderea inelară a diafragmei 3, situată

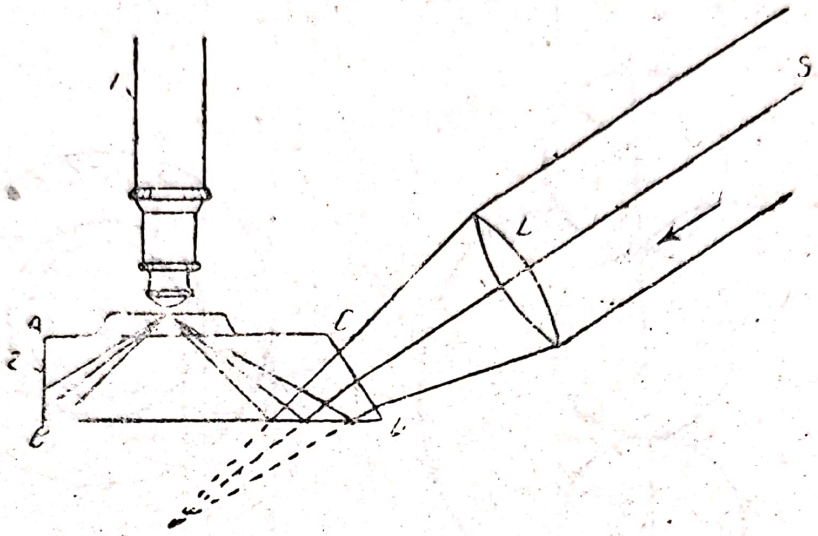


Fig. 30. — Paralelipipedul lui Cotton și Mouton.
1. microscopul; 2. paralelipipedul.

la partea inferioară, pătrunde în sticla optică 1, unde suferă o reflecție totală și intră în sticla optică 2. Aici, raza suferă o reflecție totală, trece prin lichidul 4, pe care-l luminează lateral. Trecând mai departe, raza ajunge la suprafața sticlei acoperitoare unde suferă din nou o reflecție totală și se întoarce în sticla optică 2, apoi în sticla 1 și iese din condensor. S'au ales sticle cu suprafața cardioidă pentru ca la reflecțiile repetate ale razei pe această suprafață să nu se producă pierderi de lumină — prin ieșirea razelor prin părțile laterale — și astfel, pentru luminarea obiectului se folosește toată lumina care a intrat în cardioidă.

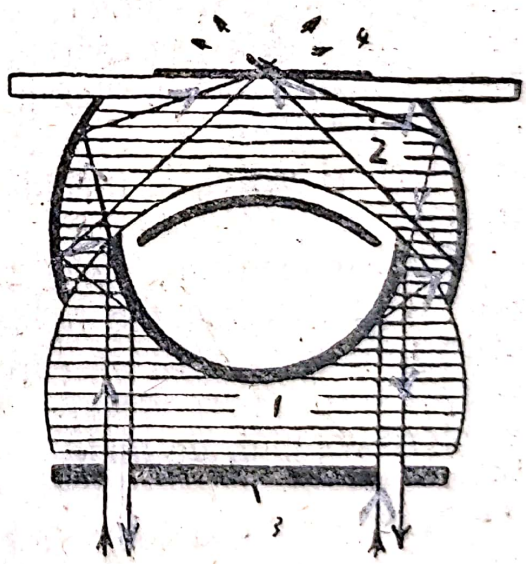


Fig. 31. — Condensorul cardioid al lui Siedentopf.
1, 2 sticle optice; 3 diafragma; 4 stratul de lichid.

Pentru a înțelege ce este cardioida, să cercetăm următoarea construcție geometrică (fig. 32). Pe cercul închis A, lăsăm să se rostogolească cercul B, de aceeași rază ca și primul și notăm drumul pe care-l parcurge punctul C de pe cercul în rostogolire.

Se obține o curbă în formă de inimă C D E F C, care se numește **cardioidă.** Dacă vom roti cardioida în jurul axei C A E, vom obține o suprafață, identică cu forma ce se dă sticlelor condensorului cardioid.

La partea superioară a condensorului cardioid se plasează o cameră de cuarț specială, în care se introduce o picătură de lichid de cercetat, care se acoperă cu o placă, deasemenea de cuarț.

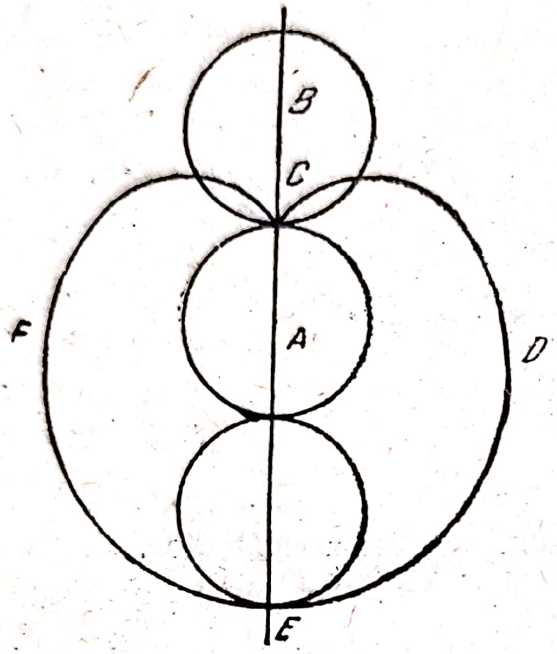


Fig. 32. — Cardioida.

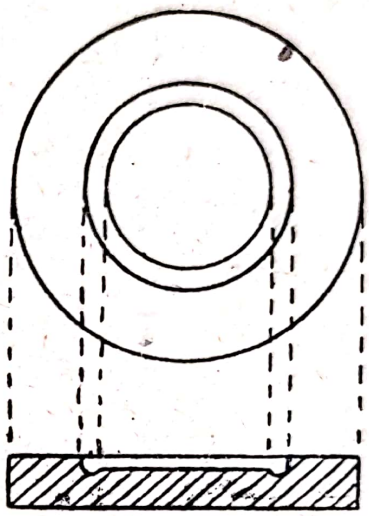


Fig. 33. — Cameră de cuarț pentru condensorul cardioid.

Între condensor și camera de cuarț se introduce o picătură de apă. Camera de cuarț reprezintă o placă rotundă de cuarț (fig. 33) cu un jghiab circular. Planul plăcii, limitat de jghiab, are o suprafață perfect șlefuită, care se găsește cu 1 μ mai jos decât marginea plăcii și astfel, la închiderea cu placa de acoperire, grosimea stratului de lichid este de 1 μ

Pentru ușurință, placa se înșurubează într'o armătură specială și se plasează pe masa microscopului, care are în loc de luminător, un condensor cardioid. Iluminarea se face cu o mică lampă cu arc cu condensor, a cărei lumină se îndreaptă pe oglinda microscopului, de unde, reflectându-se, ea pătrunde în condensorul cardioid.

Există multe sisteme de condensori, propuse de diferiți autori. Ușurința utilizării lor constă în aceea că acești condensori nu necesită un sistem optic complicat de iluminare, așa cum este nevoie la ultramicroscopul cu fantă, și nu necesită o mare putere a luminii. Numărătoarea particulelor se face prin diafragmele oculare, după cum a fost indicat mai sus. In condensorul cardioid, adâncimea se determină prin șliful camerei de cuarț. La

alte condensoare, la care adâncimea e necunoscută, numărătoarea particulelor se efectuează, determinând distanța l între particulele învecinate, iar apoi se determină numărul particulelor dintr'un centimetru cub după formula:

$$n = \frac{1}{l^3}$$

Vizibilitatea la microscop depinde de puterea sursei de iluminare. Din acest motiv au fost construite aparate pentru folosirea luminii solare. Complexitatea și utilizarea limitată a acestei surse de lumină, n'au permis unor asemenea ultramicroscoape de a intra în uzul laboratoarelor.

In anul 1938 a fost propusă pentru iluminare lampa cu mercur la presiune înaltă, care dă o intensitate de lumină egală cu cea solară. La folosirea unei asemenea lămpi, intensitatea luminii particulelor se mărește într'atât de mult, încât se pot efectua fotografii instantanee cu o expunere de 1/5 până la 1/20 secundă [1].

O altă încercare de a mări intensitatea luminii difuze, constă în utilizarea surselor de iluminare cu mică lungime de undă (vezi formula 34). Pentru aceasta se folosea lumina ultravioletă [2].

Este interesant de menționat că principiul observării la microscop prin iluminarea laterală pe fond închis, a fost cunoscut [3] cu 50 de ani înainte de descoperirea lui Zsigmondy — Siedentopf. Tot atunci se știa că la iluminare laterală se pot vedea obiecte care nu pot fi observate la microscopul obișnuit.

2. SUPERMICROSCOPUL ELECTRONIC

Spre deosebire de ultramicroscop, supermicroscopul electronic este bazat pe principiul microscopului obișnuit. In el se obține o imagine reală și mărită a obiectului, ca rezultat al luminării obiectului cu un fascicol de electroni mobili.

Pe baza teoriei microscopului, dată de Abbe și Helmholz, capacitatea de mărire a microscopului crește cu scăderea lungimii de undă. Astfel, lungimea limită vizibilă la iluminarea cu cele mai scurte raze vizibile (violete) este egală cu cca. 4.10^{-5} cm. și nu e mai mică de $1{,}5.10^{-5}$ cm.

---

1) K. Hoffmann, K. Z. 83, 9 (1938).
2) P. P. Weimarn, K. Z. 2, 175 (1907).
3) H. Siedentopf, Z. wiss. Mikroskopie, 24, 382 (1908).

Lungimea undelor electronice este determinată de viteza electronilor, care depinde de tensiunea V în tubul catodic:

$$\lambda = \frac{h}{mu} = \frac{h}{\sqrt{2\,m\,e\,V}}$$

unde $h = 6{,}55.\ 10^{-27}$, $m = 9{,}04.\ 10^{-28}$, g şi $e = 4{,}774.\ 10^{-10}$ unităţi electro-statice.

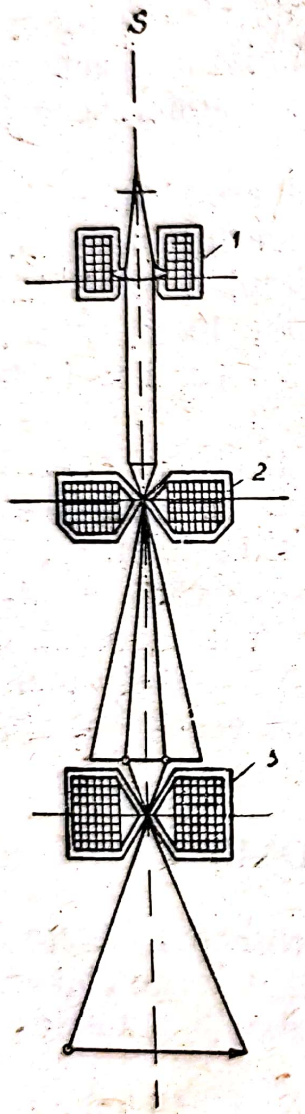


Fig. 34. — Schema supermicroscopului electronic. 1, 2, 3, bobine electromagnetice.

Fig. 35. — Fotografia preparatului de sol de argint.

Mărind tensiunea V (până la 10^4 v) obţinem o undă fazică de 5.10^{-8} cm. prin a cărei iluminare vor fi vizibile conturele particulelor de aproximativ aceeaşi dimensiune de 5.10^{-8} cm., adică de dimensiunea moleculelor mari.

Un asemenea microscop (fig. 34) a fost construit în anul 1934 de Ruska, Borries și Ardenne [1]).

Drept lentile servesc puternice bobine electro-magnetice 1-3. Prima bobină condensează fascicolul de electroni și îl trimite pe obiectiv. Aici fluxul suferă o difracție și ajunge la a doua bobină cu curent — **obiectivul magnetic.** Trecând prin al doilea câmp de forțe, razele electronice converg, dând prima imagine reală a obiectivului. Mergând mai departe, fluxul ajunge în câmpul de forțe al celei de-a treia lentile magnetice și dă o imagine mărită și reală pe placa fotografică. Ceva mai târziu s'a dat construcția unui microscop cu lentile electrostatice [2]).

Vom menționa că la aceste microscoape se obțin măriri foarte mari, de 15.000, 75.000 și chiar 500.000 ori. In fig. 35 este reprezentată fotografia unui preparat de sol de argint (dimensiunea particulelor este de 15-30 $m\mu$), obținut la o mărire de 95.000 ori. Pe fotografie se vede bine forma particulelor coloidale.

La studiul compușilor macromoleculari se pot observa și moleculele separate. De ex. la cercetarea cauciucului [3]), s'au observat fire lungi cu noduri dispuse pe ele. S'a mai observat și o altă imagine și anume că moleculele lungi formează rețele foarte ramificate cu ochiuri încâlcite. Aceasta confirmă presupunerea relativă la structura filiformă a moleculelor multor compuși înalt polimeri. Există cercetări și asupra altor substanțe, de ex. albuminele.

---

1) E. Ruska, Z. Phys. 87, 580 (1934); B. v. Borries u. E. Ruska, Wiss. Veröff. Siemens Werken, 17, 91 (1938); M. Ardenne, Z. Phys. 115, 339 (1940); B. V. Ilin, Succesele chimiei, 9. 522 (1940); H. O. Müller u. E. Ruska, K. Z. 95, 21 (1941).

2) H. Mahl. Naturwiss, 27. 417 (1939); Z. Techn. Phys. 20, 316 (1939); K. Z. 91, 105 (1940).

3) India Rubber J. 9/IX (1944).

VII. VISCOZITATEA

1. NOȚIUNI DESPRE VISCOZITATE

Viscozitatea solurilor are o mare importanță în chimia coloizilor, în special la studiul sistemelor coloidale ale compușilor macromoleculari.

Graham a întrebuințat metoda viscozimetrică de cercetare a sistemelor coloidale încă în anul 1864. Rezolvarea teoretică a dependenței viscozității de concentrația solurilor, a fost dată de Einstein [1]) abia în anii 1906-1911.

Studiul viscozității a jucat un mare rol la stabilirea naturii sistemelor coloidale și anume la determinarea volumului ocupat de particulele disperse, la stabilirea relației lor cu mediul de dispersiune, a caracterului formei lor geometrice și a procesului de învechire a solurilor.

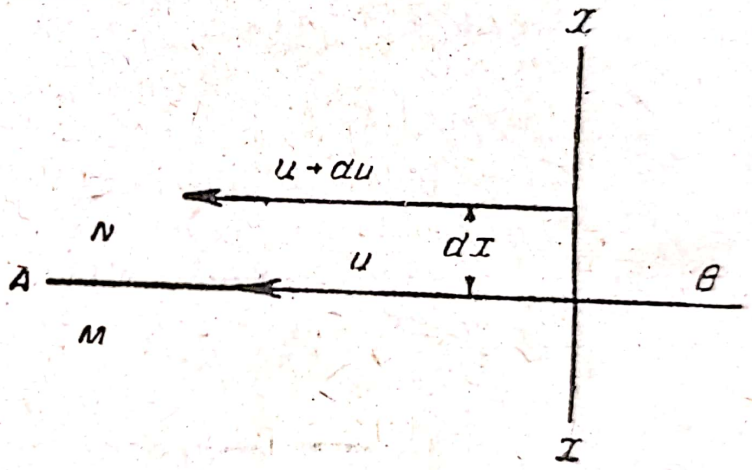


Fig. 36. — Schema procesului de frecare interioară a lichidului.

In fig. 36 este indicată schema procesului de frecare interioară a lichidului. Când straturile de lichid M și N, care sunt în atingere, se mișcă paralel cu planul AB (planul delimitării lor geometrice) cu viteze diferite, între ele se naște o forță de acțiune reciprocă. Aceasta încetinește mersul stratului ce se deplasează repede și accelerează mersul celui ce se deplasează încet. Această forță de frecare **f** este direct proporțională cu mărimea suprafeței de contact S și cu variația **du** a vitezei de deplasare a straturilor în funcție de distanța **dx** de planul de deli-

---

1) A. Einstein, Ann. Phys. (4) 19, (1906); 34, 591 (1911).

mitare AB, deci este proporțională cu derivata $\frac{du}{dx}$. In consecință

$$f = \eta S \frac{du}{dx}, \qquad (39)$$

unde η este **coeficientul de viscozitate** sau coeficientul de **frecare inferioară.** Forța f se exprimă în dyne pe cm² de suprafață de frecare. Pe baza ecuației (39) nu este greu de formulat semnificația coeficientului η; el este egal cu forța (în dyne) la o mărime a suprafeței de frecare $S = 1$ cm², atunci când pe distanța de 1 cm viteza variază cu un centimetru pe secundă $\left(\frac{du}{dx} = 1\right)$.

Binham a propus ca unitatea de viscozitate să fie denumită în cinstea lui Poiseuille — **poise.**

Ne putem închipui lichidul în mișcare ca fiind format dintr'un șir de straturi de grosime dx, care se deplasează cu viteze diferite. Dacă lichidul se mișcă pe un corp solid atunci după cum arată experiența, frecarea exterioară între lichid și suprafața corpului solid, este foarte mare. Aceasta înseamnă că stratul superficial al lichidului parcă s'ar fi lipit de suprafața solidului și că nu există **alunecare** între două faze. Stratul următor, care se găsește la o distanță dx de stratul lipit, imobil, se deplasează cu viteza du; următorul după el — cu viteza $2\,du$ ș. a. m. d. Astfel s'ar părea că lichidul în mișcare se descompune într'un șir de straturi de grosime dx, care se freacă unul de altul și determină valoarea frecării interioare. Deaceea, o asemenea frecare interioară se numește **laminară** (stratificată).

Pentru cazul fricțiunii laminare interne, Poiseuille a dat în anul 1842 o formulă care dă relația între mărimea volumului Q al lichidului, care curge printr'un tub cu lungimea de 1 cm și cu raza r cm și timpul de scurgere τ sub presiunea P:

$$Q = \frac{\pi P r^4}{8 \eta l} \cdot \tau \qquad (40)$$

Cu ajutorul formulei (40) și cunoscând Q, P, r și τ, se poate determina **frecarea internă a lichidului:**

$$\eta = \frac{\pi P r^4}{8 Q l} \cdot \tau$$

Multe sisteme lichide se supun ecuației lui Poiseuille la orice presiuni P, oricât de mici; pentru aceste sisteme există, în

acest fel, o relație direct proporțională între viteza de scurgere $\frac{Q}{\tau}$ și P.

Curgerea unor soluri nu începe însă decât după atingerea valorii limită a presiunii (punctul A pe fig. 37). In realitate nu există o trecere atât de bruscă în punctul A, ci se produce o variație treptată a vitezei în funcție de presiune, așa cum este reprezentat prin linia punctată pe fig. 37. In acest caz, mărimea η variază în funcție de P.

Binham (1922) denumește curgerea, care ascultă de legea lui Poiseuille — **curgere viscoasă**, iar curgerea care se face cu variația valorii η — **curgere plastică**, indicând că sistemele de tipul II posedă însușirile corpurilor solide.

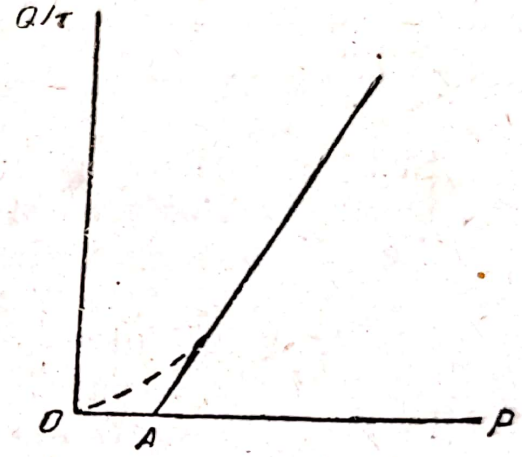


Fig. 37. — Relația între viteza de curgere Q/τ și presiune, la curgerea plastică a lichidului.

Plasticitatea solurilor se explică prin faptul că particulele coloidului disolvat, împrăștiindu-se în lichid și atingându-se una de alta, dau o structură mecanică mai mult sau mai puțin aspră; deaceea o asemenea viscozitate se numește **structurală**.

Determinarea coeficientului de viscozitate η **(coeficient absolut)** este legată de multe dificultăți. Deobicei se determină **viscozitatea relativă** egală cu raportul între coeficientul de viscozitate η al lichidului de cercetat și coeficientul de viscozitate al unui lichid bine studiat — de ex. al apei; η_o pentru apă este egal cu 1.009 centipoise.

Aparatul cel mai răspândit pentru determinarea viscozității este viscozimetrul lui Ostwald, care este un tub în formă de U (fig. 38). Brațul I este un tub capilar; el are o umflătură sferică 2, delimitată prin două semne *ab* și *cd* și care trece în capilarul 3, sudat de tubul gros, îndoit 4, care are o umflătură sferică 5. In tubul 4, se introduce un volum determinat de lichid de cercetat, după care lichidul se aspiră în tubul *l*, deasupra semnului *ab*. Lăsând lichidul să curgă liber sub acțiunea forței gravitației, se notează cu un cronometru timpul de scurgere τ_s al volumului de lichid, cuprins în umflătura sferică 2 între semnele *ab* și *cd*. Apoi aparatul se umple prin tubul 4 cu același volum de apă și se determină timpul de scurgere τ. Densitatea lichidului se determină cu picnometrul.

Scanned with OKEN Scanner

Determinarea viscozității relative se face după următoarea ecuație:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\delta_S \tau_S}{\delta \tau} \qquad (41)$$

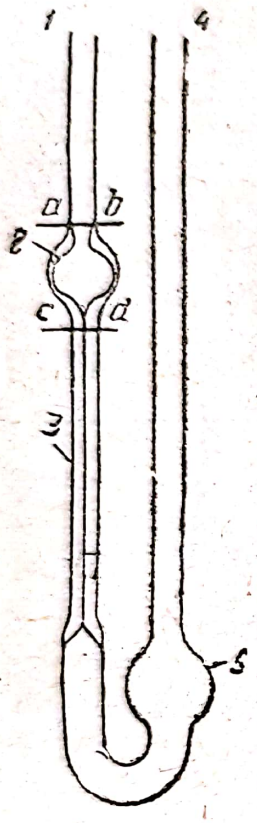


Fig. 38. — Schema viscozimetrului Ostwald. 1. braț îngust; 2, 5. umflături sferice; 3. capilar; 4. braț larg.

unde δ_S — densitatea solului, τ_S — timpul de scurgere a solului, δ — densitatea apei, τ — timp de scurgere a apei.

Această ecuație se deduce ușor din formula lui Poiseuille. Volumele identice Q a două lichide se scurg din capilare de aceeași lungime și de aceeași rază r sub presiunile P_0 și P_2. Pe această bază se poate scrie:

$$Q = \frac{\pi P_0 r^4}{8 \eta_0 l} \cdot \tau = \frac{\pi P_S r^4}{8 \eta l} \cdot \tau_S$$

Simplificând, vom avea:

$$\frac{P_0 \tau}{\eta_0} = \frac{P_S \tau_S}{\eta}$$

sau

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{P_S \tau_S}{P_0 \tau} \qquad (42)$$

Expresia (42) reprezintă o ecuație pentru viscozimetrul Ubbelode. Deoarece în viscozimetrul Ostwald presiunea sub care se face scurgerea se determină prin greutatea lichidului, atunci:

$$P_0 = v\delta \quad \text{și} \quad P_S = v\,\delta_S$$

Inlocuind valorile P_0 și P_S în ecuația (42), obținem ecuația (41).

In timpul din urmă a căpătat o mare răspândire viscozimetrul lui Ubbelode, construit în mod analog, care diferă însă de cel precedent prin faptul că curgerea lichidului nu este condiționată de greutatea lui ci de depresiunea atmosferică P_S și P_0 ecuația (42)].

Deoarece viscozitatea depinde de temperatură, determinările se fac în termostat.

In tab. 9 sunt date viscozităţile câtorva lichide, iar în tab. 10 variaţia viscozităţii apei şi a alcoolului etilic în funcţie de temperatură.

Tabela 9

Viscozitatea unor substanţe

Substanţa	Viscozitatea în centipoise	Temperatura în grade C
acetonă	0,326	19,02
sulfură de carbon . . .	0,367	19,94
cloroform	0.563	20
alcool metilic	0,593	20
benzen	0,647	20
apă	1,009	20
alcool etiiic	1,716	20

Tabela 10

Viscozitatea apei şi a alcoolului etilic, în funcţie de temperatură

Temperatura în grade C	Viscozitatea în centipoise	
	apă	alcool etilic
0	1,7938	1,790
10	1,3097	1,752
20	1,0087	1,716
30	0,8004	1,681
40	0,6536	1,647

Din datele indicate în tab. 10, se vede că, în general, viscozitatea lichidelor scade cu creşterea temperaturii.

Inafară de viscozimetrul Ostwald, pe care l-am descris, există un mare număr de alte tipuri de viscozimetre [1]), a căror construcţie e bazată nu numai pe principiul curgerii lichidelor prin capilare, ci şi pe alte principii.

Una din metodele cele mai răspândite de determinare a viscozităţii a fost introdusă de Couette în anul 1890. Schema viscozimetrului lui Couette este dată în fig. 39.

In spaţiul inelar dintre doi cilindri verticali, coaxiali 1 şi 2, se introduce lichidul de cercetat până la nivelul *l*. Cilindrul exte-

1) E. Hatschek, Viscozitatea lichidelor (trad.) M. 1935.

rior, de rază R_2 se pune în mișcare cu o viteză unghiulară constantă ω. Din cauza viscozității, lichidul se pune în mișcare și antrenează după sine cilindrul interior R_1, suspendat de firul 3. El se rotește și răsucește firul, până când se va opri, după ce s'a rotit cu un oarecare unghi θ.

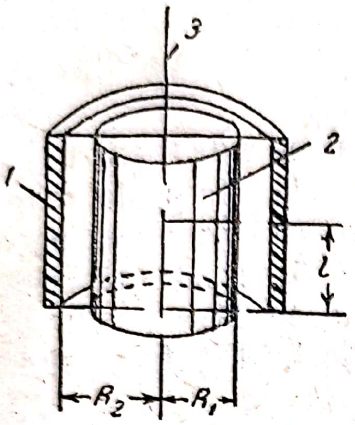


Fig. 39.—Schema viscozimetrului lui Couette, 1, 2. cilindri; 3. fir.

Atunci, după Poynting și Thomson [1]), se poate scrie:

$$\eta = \frac{N\theta}{K\omega}$$

unde N este o constantă pentru firul dat, care se determină din experiență, iar K— constanta aparatului, egală cu:

$$K = 4Nl\,\frac{R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2}$$

Cunoscând viteza unghiulară de rotație ω a cilindrului exterior și unghiul θ de răsucire a firului, putem determina mărimea η.

Se poate determina viscozitatea relativă într'un mod analog cu cel descris pentru viscozimetrul Ostwald:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\theta \cdot \omega}{\theta_0 \cdot \omega_1}$$

sau atunci când $\omega = \omega_1$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\theta}{\theta_0}$$

BIBLIOTECA ... Filiala Iași

Metoda cilindrilor coaxiali este importantă prin aceea că se pot cerceta cu ajutorul ei sisteme cu o gamă mare de viscozități, ceeace nu este posibil la viscozimetrele capilare.

La viteze mari, curgerea laminară se distruge în lichid, se formează vârtejuri și formula lui Poiseuille devine inaplicabilă. In acest caz avem o **mișcare turbulentă** a lichidului.

---

1) E. Hatschek, Viscozitatea lichidelor, 41 (1935); Poynting a. Thomson, Properties of Matter, 1902.

Scanned with OKEN Scanner

2. VISCOZITATEA SOLURILOR

Viscozitatea soluțiilor de neelectroliți este deobicei mai mare decât viscozitatea solventului: la soluții se poate întâlni nu numai o mărire a viscozității, dar și o micșorare a ei (sărurile de amoniu, de potasiu). La soluri se cunoaște numai o mărire a viscozității odată cu mărirea concentrației fazei disperse.

Einstein, bazându-se pe legile hidrodinamicei, a dat pentru solurile formate din particule sferice, nedeformabile, formula relației între coeficientul de viscozitate η al solului și mărimea părții de volum φ al sistemului, ocupat de faza dispersă; mărimea aceasta este independentă, dar numeric ea este egală cu volumul total de particule dintr'un cm³ de sol. **Formula lui Einstein** este:

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\,\varphi) \tag{44}$$

unde η_0 = viscozitatea mediului.

Insemnând cu φ_0 volumul specific al substanței disperse, iar cu c concentrația, vom avea:

$$\varphi = c\varphi_0 = \frac{c}{\delta_K}$$

de unde

$$\eta = \eta_0 (1 + 2{,}5\varphi_0\, c) = \eta_0 (1 + 2{,}5\,\frac{c}{\delta_K})$$

sau

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\, c\varphi_0 = 1 + 2{,}5\,\frac{c}{\delta K} \tag{45}$$

Formula lui Einstein se poate aplica numai la concentrații mici, când particulele nu se influențează una pe cealaltă și în cazul unei curgeri laminare.

Conform acestei formule, valoarea frecării interioare nu depinde de dimensiunea particulelor. Aceasta a fost confirmat prin experiențele făcute asupra suspensiilor de cauciuc [1]), care se compun din particule sferice cu diametrul de 0,3—0,4 μ și asupra suspensiilor de sticlă cu particulele de sticlă [2]) cu dimensiunea de 50 și 200 μ.

S'au făcut totuși o serie de cercetări, care arată o depen-

---

1) M. Bancelin, C. r. 152, 1582 (1911).
2) G. Broughton a. C. Windenbank, Ind. Eng. Chem. 30, 407 (1928).

dență netă a raportului $\frac{\eta}{\eta_0}$ de gradul de dispersiune. Astfel, Oden [1]) a arătat că solurile mai disperse de sulf ($r = 10\ m\mu$) au o frecare interioară mai mare decât cele mai puțin dispersate ($r = 100\ m\mu$). Cercetarea suspensiilor monodisperse de cuarț cu diferite grade de dispersiune (dela 0,8 până la 14,7 μ) a arătat o dependență analoagă [2]).

O asemenea abatere a fost explicată prin formarea pe suprafața particulelor a unui înveliș apos rezistent, care se mișcă solidar cu particulele. Dimensiunile acestui înveliș față de dimensiunea particulei, sunt mai mari pentru particulele mai mici, decât pentru cele mai mari. Oden a determinat grosimea sferei apoase ca fiind de 0,8 $m\mu$.

Pe baza cercetării frecării interne, A. V. Dumanschi (1911), E. Hatschek (1912), Kruyt (1922) și o serie de alți autori, au ajuns la concluzia existenței unei sfere de lichid — **liosferă** — alături de particula dispersă, și legată solidar cu ea. Astfel, particula coloidă nu este o simplă particulă dispersă, care există înafara mediului de dispersiune, ci un sistem complex, compus dintr'un nucleu — particula dispersă — înconjurat cu un înveliș format din mediul de dispersiune. După propunerea lui Duclaux, un asemenea sistem se numește **micel.** In funcție de materia particulei disperse și cea a mediului de dispersiune, liosfera are diferite dimensiuni și rezistențe. Când forțele de atracție (intermoleculare) sunt mari, se obține o liosferă stabilă, de dimensiuni considerabile. Astfel de sisteme se numesc **liofile.** De ex. particulele hidrosolului de hidroxid de fier sunt mai hidrofile decât cele de As_2S_3. S'a stabilit că particulele formate din molecule polare sunt liofile față de lichide polare.

Pe baza celor expuse, ecuația (44) poate fi scrisă sub forma :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\,(\varphi_0 + v)\,c$$

unde v = volumul liosferei.

O asemenea legare a lichidului de particulă, se numește solvatare. Solurile, compuse din particule complexe, cu structură poroasă și formate din mai multe particule primare, rețin lichidul nu numai prin forțele de atracție, dar și prin forma lor geometrică. Deaceea, folosind formula lui Einstein la determinarea solvatării unor asemenea soluri, se obțin valori mărite.

---

1) Sv. Oden, ova Act. Reg. Soc. Sci. Upsala (4), 3. Nr. 4 (1913).
2) A. Buzagh u. E. Erenji, K. Z. 91, 279 (1940).

Un exemplu foarte caracteristic despre influența hidrofiliei, asupra viscozității, este hidrosolul de bioxid de ceriu, care are viscozitate mare și care se gelifică la adăugarea unei mici cantități de electrolit. La încălzirea până la 100° el pierde marea lui viscozitate, iar apoi, din cauza adăugirii de electrolit, nu dă un gel bogat în apă, ci un precipitat fin, puțin voluminos. Aceasta este în legătură cu faptul că, la temperatură ridicată, solul devine hidrofob și pierde capacitatea de a lega prin solvatare o mare cantitate de apă.

La concentrații mari, ecuația (44) nu se mai poate aplica cu bune rezultate. Fikentscher și Mark [1]) au dat pentru acest caz formula

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\,\frac{\varphi}{1-\varphi} \qquad (45a)$$

Frecarea internă a lichidelor pure scade cu creșterea temperaturii: η scade și la soluții.

Totuși, la soluțiile de electroliți, coeficientul de temperatură este mai mic decât la apă; deaceea viscozitatea relativă a soluțiilor apoase, scade cu urcarea temperaturii. Pentru soluțiile de neelectroliți (zahăr) se observă o relație inversă.

La soluri, coeficientul de temperatură al viscozității este — în limitele erorilor de măsurare — aproape același ca și al mediului, numai în unele cazuri — (la solul de sulf) se observă o mică diferență.

Deaceea la solul de sulf $\frac{\eta}{\eta_0}$ crește întrucâtva cu temperatura.

La solurile coloizilor, care reprezintă compuși macromoleculari există, atât pentru η cât și pentru $\frac{\eta}{\eta_0}$ un coeficient pozitiv de temperatură mare.

După cum s'a mai arătat, sistemele coloidale nu sunt stabile — ele îmbătrânesc. Prin aceasta, materia particulei poate să treacă din starea amorfă în starea cristalină ceeace influențează solvatarea. Variația solvatării provoacă o coborîre a viscozității. Asupra variației viscozității mai influențează și agregarea particulelor primare în particule secundare și mai complexe, ceeace duce la creșterea puternică a lui η și $\frac{\eta}{\eta_0}$. Acesta este un fenomen foarte caracteristic. Deaceea studiul viscozității are o mare importanță la cercetarea variațiilor care se petrec în soluri.

---

1) H. Fikentscher u. H. Mark, K. Z. 49, 135 (1929).

VIII. FORMA PARTICULELOR

Studiind dimensiunile particulelor coloidale, noi consideram particula sferică, sau, dacă forma ei se deosebea de cea a unei sfere, o asimilam, după acțiunea efectuată, cu o particulă sferică echivalentă. Inafară de aceasta, în toate cazurile s'a presupus că particula se compune exclusiv din materie dispersată [1]). In capitolul de față vom cerceta atât forma exterioară a particulei, cât și structura ei internă. La particulele coloidale se întâmpla ca, sau tot spațiul să fie umplut cu substanța, care le compune, în stare solidă sau lichidă, sau ele au interspații, umplute cu mediu de dispersiune.

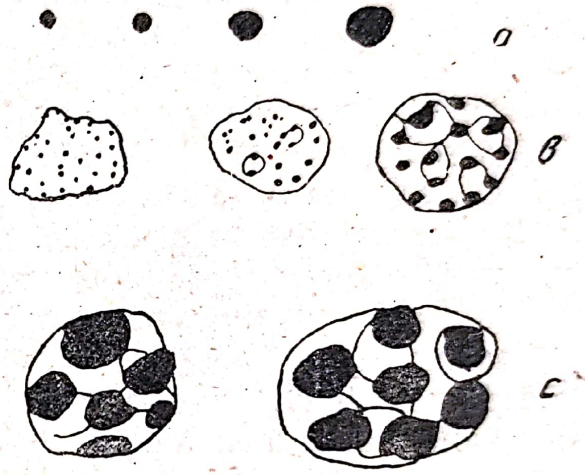


Fig. 40. — Tipuri de particule. a—particule primare de dispersiune diferită. b și c—particule secundare.

Pentru ca să ne facem o imagine mai clară asupra diferenței între structura acestor două tipuri de particule, reprezentăm figura 40.

In primul caz avem particule construite mai simplu („particule primare"). Din ele se poate obține prin agregare o structură mai complexă („particule secundare"). Aceste particule complexe amintesc bucăți foarte dispersate de substanță gelatinoasă sau împreunări de cristale.

Particulele sferice se pot forma dintr'o materie solidă sau gazoasă. Din materia solidă ele se pot forma numai în cazul când în solid nu există o orientare anumită a moleculelor (stare amorfă).

Particule de formă sferică se găsesc la emulsii (de uleiuri, de hidrocarburi), la băsicile mici de gaze, în suspensii de rășini

---

1) H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, 66 (1926); Usp. exp. biologie, 3, 29 (1929)

(cauciuc) câteodată la particule de metale, de oxizi sau hidraţi. In celelalte cazuri particulele primare solide au o structură mai mult sau mai puţin cristalină, care face ca particula să nu fie sferică. Abaterea dela forma sferică poate fi considerabilă. Astfel, Zsigmondy [1]) a observat particulele filiforme de săpun cu lungimi p. l. 100 μ. Hidrosolurile de antracen şi fenántren, constau din amicroni în formă de foiţe subţiri; hidrosolii antrachinonei au particule cristaline filiforme [2]).

Totuşi, nu numai particulele cu structură cristalină pot avea forme neregulate, dar şi particulele amorfe, construite din molecule foarte lungi, pot avea forme care se deosebesc foarte mult de cea a unei sfere [3]).

Particulele fififorme, în formă de pelicule şi, în general, particulele cu formă neregulată, joacă un mare rol în construcţia ţesuturilor organismelor vii [4]).

Să cercetăm acum cum poate fi determinată forma particulei coloidale. Acestei chestiuni i-au fost dedicate multe lucrări, aparţinând şcoalei lui H. Freundlich.

Observarea ultramicroscopică directă nu poate da o imagine despre forma reală a particulei coloidale, căci în ultramicroscop noi nu observăm decât locul unde se produce fenomenul de difracţie. Indirect, totuşi, cu ajutorul ultramicroscopului, putem să ne facem o imagine şi despre formă. Intensitatea luminii difractate de o particulă în formă de bastonaş este mai mare când ea este luminată de o rază de lumină care cade perpendicular pe lungimea ei. Observând la ultramicroscop o asemenea particulă, care se găseşte în planul câmpului de vedere, vom obţine dela ea o cantitate maximă de lumină, în cazul când ea se va plasa perpendicular pe raza incidentă şi o cantitate minimă de lumină, când ea se va plasa de-a-lungul razei incidente. Cantitatea minimă de lumină difuzată se observă şi în acel caz, când particula în formă de bastonaş se plasează perpendicular pe câmpul de vedere al microscopului

Astfel, dacă solul este compus din particule în formă de bastonaşe, dispuse în spaţiu într'un mod neregulat, atunci aceste particule, cu toate că au dimensiuni identice, se vor vedea ca nişte puncte cu luminozităţi diferite. Cum particulele se găsesc în sol în mişcare browniană, ele vor schimba încontinuu orientarea lor

---

1) R. Zsigmondy u. W. Bachmann, K. Z. 11, 150 (1912).
2) N. Weimarn, K. Z. 54, 296 (1931).
3) H. Staudinger, Usp. chim. (trad.) 3, 761 (1924).
4) F. Fischer, K. Z. 61, 265 (1932); R. O. Herzog K. Z. 61, 280 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

față de raza de iluminare și față de planul câmpului de vedere și, uitându-ne în ultramicroscop, vom observa când stingerea, când aprinderea particulelor — **licărirea.**

O licărire analoagă vor da și particulele în formă de plăci. Astfel, particulele sferice emit lumină continuă, iar cele nesferice dau licărire. Fenomenul de licărire poate fi observat atât la microscopul cu fantă, cât și la condensor. In cazul din urmă, fenomenul poate fi observat mult mai bine, dacă lumina se îndreaptă pe particulele coloidale din partea dorită. Zsegvari [1]) a construit pentru aceasta o diafragmă specială, care se fixează de jos la condensorul cardioid. Acest dispozitiv poartă denumirea de **diafragmă azimutală.**

Cercefând licărirea cu ajutorul diafragmei azimutale, a fost stabilită forma nesferică a hidrosolurilor de hidrat de aluminiu și de fier, de acid stanic, oxid de cupru, albastru de Berlin, benzopurpurină, chrisofenină, săpun.

Particulele în formă de bastonașe dau o cantitate maximă de lumină (licăriri), atunci când sunt dispuse perpendicular pe raza incidentă și se găsesc în planul câmpului vizual. Alte două poziții: 1) perpendicular pe rază și 2) paralel cu raza, fac particula cel mai puțin vizibilă. Particulele în formă de plăci au nu una, ci două poziții de vizibilitate maximă și anume, când placa e dispusă: 1) în planul câmpului vizual și 2) perpendicular pe raza incidentă; particula în formă de placă e cel mai puțin vizibilă, când este dispusă 1) perpendicular pe câmpul vizual și 2) de-a-lungul razei incidente.

Diesselhorst și Freundlich [2]) au construit pentru observarea licăririi o cuvă specială, cu ajutorul căreia se puteau deosebi particulele în formă de bastonașe de cele în formă de plăci, folosind fenomenul de licărire.

Cu ajutorul fumului de tutun se poate ușor demonstra fenomenul de licărire la ultramicroscop.

Intr'un șiroi curgător, particulele sferice nu se orientează; particulele de formă neregulată, antrenate de fluxul de lichid și având o viteză întrucâtva mai mică decât fluxul, se dispun cu axele lor mari în lungul fluxului. Acest lucru se observă deosebit de bine la particulele în formă de bastonașe. O asemenea dispoziție orientată, conferă solului în curgere o serie de însușiri speciale; de ex. suspensiile formate din particule microscopice în formă de bastonașe sau plăci, prezintă un fenomen foarte carac-

1) A. Zsegvari, Phys. Z. 24, 91 (1923); Z. phys. Ch. 112, 277, 295 (1924).
2) H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Phys Z. 17, 177 (1916).

teristic de şiroaie mătăsoase luminoase. Acest fenomen se observă dacă într'o eprubetă sau într'un pahar se toarnă sau se amestecă o asemenea suspensie; atunci, particulele se dispun cu axele lor lungi de-a-lungul şiroaielor de lichid obţinut. La iluminare laterală particulele orientate din şiroaie reflectă sau dispersează puternic lumina, numai în cazul când ele sunt dispuse într'o direcţie perpendiculară pe raza incidentă; atunci şiroaiele devin vizibile şi asemănătoare unor fire de mătase strălucitoare. Acest fenomen poate fi uşor observat la suspensiile cristalelor de iodură de plumb, obţinute prin răcirea unei soluţii calde, saturate (atât timp cât cristalele nu se împreunează în fulgi mari) şi la solul (cu particule mari) al acidului wolframic, la praful de talc, grafit, caolin, la suspensiile hidroxizilor de aluminiu şi de fier, la sulfitul de bariu ş. a.

La trecerea dela particulele de o anumită formă la particule de altă formă, se schimbă într'un mod foarte caracteristic proprietăţile lor optice. Wiener [1]) a arătat, că particulele în formă de bastonaşe sau plăci, care au indicele de refracţie mai mare sau mai mic decât indicele de refracţie al mediului şi sunt orientate în lichid paralel cu axa lor, comunică mediului o dublă refracţie a razei, analoagă unei plăci, tăiată dintr'un cristal monoax paralel cu axa lui, deşi structura lor nu este cristalină.

Dubla refracţie este negativă la particulele în formă de plăci şi pozitivă la particulele în formă de bastonaşe, cu condiţia ca amândouă substanţele să fie transparente. Dacă însă coloraţia mediului este diferită de cea a fazei disperse, atunci dubla refracţie se poate observa şi atunci când indicii de refracţie sunt egali [2]). Şi mai uşor se observă acest fenomen, dacă forma alungită a particulelor solului este o consecinţă a structurii lui cristaline şi dacă cristalul aparţine unui sistem care arată o dublă refracţie a luminii [3]).

Dubla refracţie se observă uşor dacă particula se orientează între doi nicoli încrucişaţi 1 şi 2 (fig. 41) în direcţia arătată în fig. 41 prin săgeată.

Atunci, câmpul întunecat al nicolilor încrucişaţi devine luminos din cauza dublei refracţii. Orientarea se poate obţine, după cum s'a arătat mai sus, observând curgerea şiroiului de sol. Dacă

---

1) O. Wiener, Phys, Z. 5, 334 (1904).
1) O. Wiener, K. Beih. Ambronn Festschrift, 189 (1926).
3) H. Disselhorst, H. Freundlich u. A. Leonard, Elster-Geitel Festscrift 453 (1915); H. Diesselhorst u. H. Freundlich, Phys. Z. 16, 422 (1915); H. Freundlich, Z. Elektroch, 22, 27 (1916).

mișcarea șiroiului se oprește, atunci, din cauza mișcării browniene, orientarea se distruge și câmpul devine întunecos.

Este foarte comod de a observa fenomenul de luminare a câmpului întunecos al nicolilor încrucișați, la microscopul polarizor. Orientarea în șiroi se poate obține prin înclinarea sticlei obiectivului, pe care se găsește o picătură de sol de pentaoxid de vanadiu.

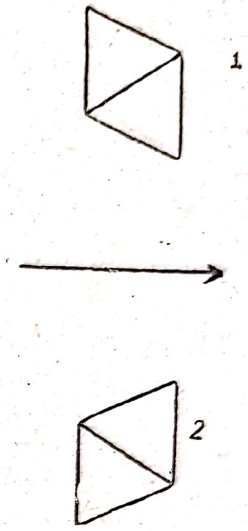


Fig. 41. Schema aparatului pentru observarea dublei refracții. 1, 2.— nicoli.

Zocher [1]) a construit un **polariscop** special, care permite observarea dublei refracții la lichidele în curgere. Cercetările teoretice ale dublei refracții într'un șiroi curgător de sol, ca și aparatura precisă pentru observații cantitative, au fost date de Haller [2]) și Snellman [3]). Orientarea micelilor și efectul optic, care e în legătură cu această orientare, depind de duritatea micelilor și de mișcarea browniană, care distruge orientarea. In mod analog se orientează moleculele lungi ale compușilor macromoleculari, care prin aceasta, adesea se deformează ușor (se alungesc). Particulele pot fi orientate și în câmpul electric și magnetic.

Incă în anul 1902, Majorano a observat că solurile de hidroxid de fier devin birefringente în câmpul magnetic. Acest fenomen se explică prin faptul că particulele în formă de plăci ale hidroxidului de fier (mai corect FeO. OH) se orientează în câmpul de forțe magnetice.

Noi știm că lumina produsă de efectul lui Tyndall este polarizată. Pornind dela presupunerile teoretice ale lui Gans [4]), Lange [5]) a dat o metodă care permite ca pe baza stării de polarizație a luminii difuzate să se tragă concluzii asupra formei particulelor, atât ale solurilor, cât și ale gelurilor. Lucrul constă în aceea că particulele sferice sau cu dimensiuni mai mici decât lungimea de undă, difuzează lumină complect polarizată, pe când particulele nesferice sau mai mari decât lungimea de undă, dau lumină numai parțial polarizată.

---

1) H. Zocher, Z. Phys. Ch. 98, 293 (1921); K. Z. 37, 336 (1925).
2) W. Haller, K. Z. 61, 26 (1932).
3) O. Snellman u. Y. Björstahl, K. Beih, 52, 403, 467 (1941).
4) R. Gans, Ann. Phys. (4) 65, 97 (1921); Z. Phys. 17, 353, (1923), 29, 231 (1924).
5) O. Lange, Z. Phys. Ch. 132, 1 (1928).

Cercetând raportul între mărimea intensității luminii nepolarizate I_2 și cantitatea totală de lumină I_1 difuzată de particule, se calculează depolarizarea egală cu:

$$\theta = \frac{I_2}{I_1 - I_2}$$

Pentru particule mici, sferice $\theta = 0$, pentru particule mici, dar nesferice $\theta > 0$; mărimea θ servește pentru a măsura abaterea formei particulei dela forma sferică. Condiția $\theta > 0$ se observă la particule de toate formele, la o dimensiune mai mare decât lungimea undei de lumină.

Abaterea formei particulelor dela forma sferică, se mai poate constata, observând fenomenul de dicroism (Diesselhorst, Freundlich).

Absorbția luminii în cristalele birefringente depinde de direcția oscilațiilor și de lungimea de undă. Deaceea, culoarea razelor care au trecut prin cristal în direcții diferite nu este aceeași. Astfel, cristalul pare colorat diferit, în funcție de direcția în care se privește prin el. Acest fenomen de coloraţie diferită se numește **dicroism.**

Dacă particulele lunguiețe, orientate paralel cu axele lor lungi posedă însușirile unui cristal uniax, această analogie poate fi extinsă mai departe și se poate arăta că asemenea sisteme posedă dicroism. Wiener [1]) a arătat că sistemele compuse anisotrop din elemente isotrope, prezintă fenomenul de dicroism.

Fenomenul de dicroism se observă la trecerea luminii printr'un strat de sol în curgere, când coloraţia se schimbă în funcție de unghiul între raza incidentă și direcția curgerii șiroiului. Observații amănunțite au fost efectuate de Zocher [2]).

Solurile cu particule nesferice, foarte alungite, sunt capabile de a forma ușor particule secundare, cu structură foarte complicată. Fapt este că, particulele în formă de bastonașe ale unor soluri, dispunându-se paralel cu axele lor, dau agregate tactoide.

Solurile care posedă o asemenea însușire au fost denumite de Freundlich și Zocher [3]), **tactosoli** (de ex., soli de V_2O_5).

Cu timpul, tactoizii, fiind agregate relativ mari, se adună în apropierea fundului vasului, din care cauză aici concentrația

1) O. Wiener, K. Beih, Ambron Festschrift, 189 (1926).
2) H. Zocher, Naturwiss, 13, 1015 (1925).
3) H. Zocher u. K. Jacubson, K. Beih, 28, 167 (1929).

solului se mărește. Tactoizii separați sunt anisotropi și dau la microscopul polarizor o cruce neagră.

Inafară de solul de V_2O_5, mai formează tactosoli, multe materii colorante, de ex. benzopurpurina, chrisofenina, albastrul de anilină.

Formațiunile din particule de formă alungită iau parte foarte activă la constituția țesuturilor organismelor vii, [1]) ceeace trebue avut în vedere la studiul structurii țesuturilor organismelor.

1) H. Freundlich, Usp. chim. (trad.) 7, 768 (1938).

Scanned with OKEN Scanner

IX. MIȘCAREA BROWNIANĂ

1. NOȚIUNI DESPRE MIȘCAREA BROWNIANĂ

O observare cât de fugitivă a lio-sau aero-solului la ultramicroscop, arată că particulele se găsesc în mișcare continuă. Particulele se mișcă înainte și înapoi, se opresc pentru o clipă și încep din nou mișcarea lor foarte complicată în zig-zag. Atunci când particulele sunt destul de mari, mișcarea lor de înaintare

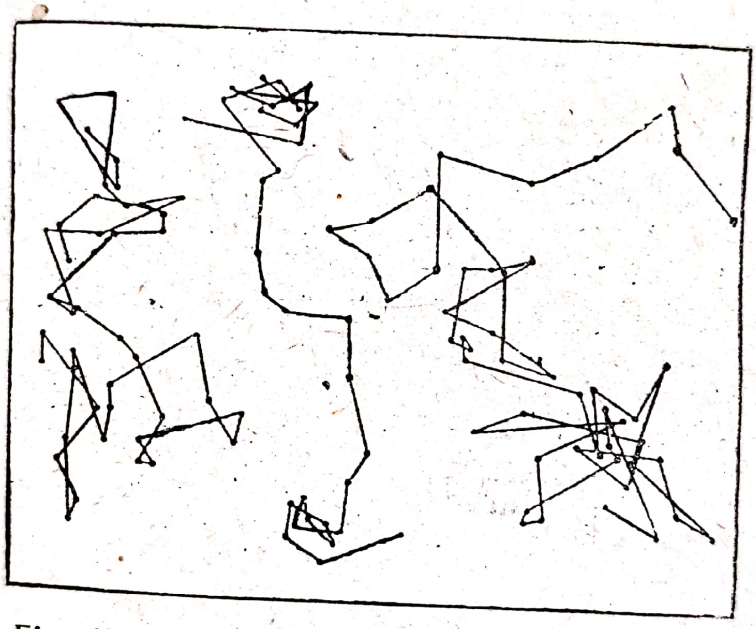


Fig. 42. — Drumurile a trei particule coloidale care se găsesc în mișcare browniană.

este mică și se pare că particulele tremură. Această mișcare are o oarecare asemănare cu mișcarea unui roi de musculițe printre razele soarelui care apune. O asemenea mișcare, caracteristică, pentru particulele mici (începând aproximativ dela 4 μ) care se găsesc într'un mediu lichid sau gazos, se numește **mișcare browniană**, după numele botanistului Brown, care a observat pentru prima dată în anii 1827—1828, că particulele microscopice mici posedă o **mișcare proprie**.

Particulele coloidale care se găsesc în mișcare browniană, parcurg un drum destul de complicat (fig. 42).

Această mișcare a particulelor nu se oprește cu timpul. Cauzele acestei mișcări nu sunt curenții de convecțiune sau de difuziune, direcția razei de lumină sau în general surse externe de energie. Această mișcare s'a observat nu numai într'un mediu lichid, dar și într'un mediu gazos. Astfel, în anul 1881, Bodașevschi a observat mișcarea browniană la particulele de fum și ceață.

Wiener (1860) și Carbonell (1874) iar mai târziu Ramsay, considerau drept cauză a acestei mișcări, mișcarea moleculelor lichidului, condiționată de energia lor cinetică. Șocurile moleculelor au și fost considerate drept cauza mișcării particulelor mici [1]). Negeli n'a fost de acord cu o asemenea explicație (1879). El arăta că moleculele trebue să împingă particula din toate părțile și deaceea, ea fiind ciocnită simultan și din toate părțile, n'ar trebui să se miște. Smoluchovschi a arătat că părerea lui Negeli nu este justă și că șocurile neregulate ale moleculelor lichidului înconjurător pot provoca o asemenea mișcare a particulelor.

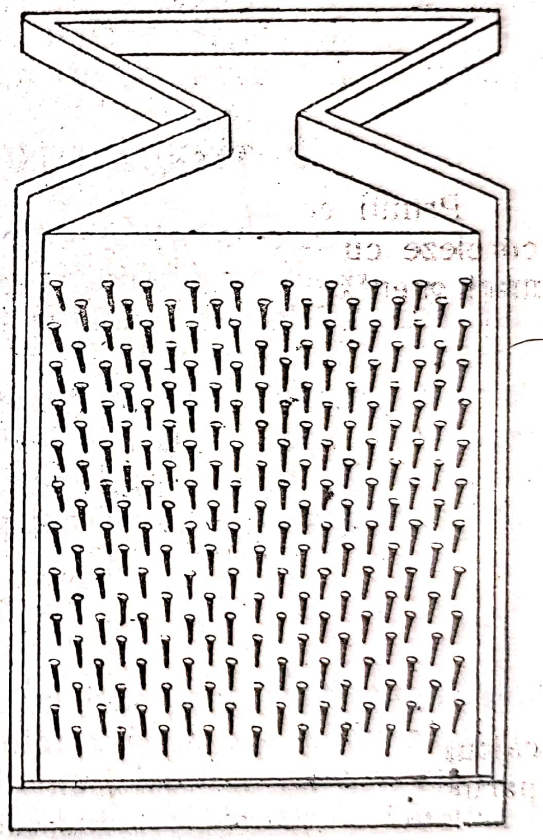


Fig. 43. — Scândura lui Halton.

Mișcarea browniană poate fi demonstrată foarte sugestiv pe scândura lui Halton (fig. 43). O asemenea scândură putem să construim ușor noi înșine.

Într'o scândură de lemn, lată de 50 cm și înaltă de 110 cm se bat în șicană cuie de oțel, lungi de 5 cm. și groase de 1 cm, la distanța de 3 cm. unul de altul. In partea de jos, scândura e prevăzută cu un jghiab. Se ia o bilă cu diametrul de 2,5 cm, preferabil de fildeș, se poate lua însă și dintr'un alt material dur și elastic. Scândura se pune aproape vertical, și din mijlocul primului rând de cuie se dă drumul bilei cu mâna. Bila, căzând sub acțiunea forței gravitației, se lovește de cuiele de oțel, este respinsă și parcurge un drum lung și șerpuit, până când va cădea în jghiab. Drumul bilei, nu numai că amintește mișcarea browniană, dar se supune legii lui

1) R. Fürth, K. Z. 42, 197 (1927).

Einstein pentru mişcarea browniană: pătratul deplasării medii (atât a particulei cât şi a bilei) este direct proporţional cu durata mişcării, după cum vom vedea mai departe [(formula 55)].

Prezentarea matematică a legilor mişcării browniene, a fost făcută de Einstein [1]) şi Smoluchovschi [2]), independent unul de altul; cercetările experimentale au fost efectuate de Zsigmondy, Perrin [3]) şi Svedberg [4]).

Cercetările clasice ale lui Einstein, Smoluchovschi, Svedberg şi Perrin, stau la baza tuturor lucrărilor ulterioare, referitoare la mişcarea browniană şi la fenomenele în legătură cu dânsa.

Ca urmare a lucrărilor acestor savanţi, a devenit clar că mişcarea browniană se supune legilor de mişcare a moleculelor, condiţionată de energia lor cinetică; viteza ei este însă considerabil mai mică decât a mişcării moleculare pentru motivul că particulele coloidale sunt deobicei de zeci de mii de ori şi câteodată de milioane de ori mai mari decât moleculele obişnuite.

2. TEORIA MIŞCĂRII BROWNIENE

Primii cercetători ai mişcării browniene, care au vrut s'o coreleze cu teoria cinetică a gazelor şi soluţiilor, au întâmpinat mari greutăţi la determinarea traectoriei şi vitezei de deplasare a particulei coloidale. In anul 1900, Exner [5]) s'a străduit să determine direct drumul particulelor în mişcare ale unei emulsii de cauciuc în apă. Urmărind deplasarea unei particule cu dimensiunea de 0,4 μ, el a găsit pentru viteza de deplasare a particulei o valoare egală cu 0,0004 cm pe secundă. Folosind formula:

$$u = u_0 \sqrt{\frac{M_0}{M}}$$

unde u_0 = viteza particulei coloidale de greutate moleculară M_0 şi viteza moleculei de greutate moleculară M nu este greu de calculat viteza moleculei cu dimensiunea de 0,4 μ. Greutatea particulei sferice de cauciuc este egală cu:

---

1) A. Einstein, Ann. Phys. (4) 17, 549 1905; 19, 371 (1906).
2) M. Smoluchovschi, Ann. Phys. (4) 21, 756 (1906); 25, 205 (1908). Culegere de articole sub redacţia lui B. I. Davâdov, Mişcarea browniană, A. Einstein şi N. Smoluchovschi, ONTI 1935.
3) J. Perrin, Ann. chim. et phys. (8) 18, 1 (1909); K. Beih. 1, 221 (1910).
4) Th. Svedberg, Nova Acta Reg. Soc. Upsalensis (4), 2, Nr. 1. 134 (1907).
5) F. Exner, Ann. Phys. (4), 2, 842 (1900).

Scanned with OKEN Scanner

$$\frac{4}{3}\pi \cdot (0{,}2)^3 \cdot 10^{-12} \cdot 1{,}2$$

unde 1,2=densitatea cauciucului. De aici, greutatea ei moleculară arbitrară, este egală cu

$$\frac{4}{3}\pi \cdot 0{,}008 \cdot 6{,}06 \cdot 10^{11} = 2{,}8 \cdot 10^{16}$$

Dacă vom luat drept etalon de comparaţie molecula de apă cu M=18, având viteza u=150 m/sec, atunci viteza particulei de cauciuc va fi egală cu 0,4 cm/sec. După cum se vede, valoarea obţinută din formulă diferă mult de viteza obţinută de Exner. Asemenea diferenţă între vitezele obţinute nu depinde de faptul că aceste consideraţii cinetice nu sunt aplicabile solurilor ci pentru că nu este posibil a urmări mişcarea complexă a particulei coloidale, care îşi schimbă drumul de zeci de milioane de ori în răstimp de o secundă.

Einstein şi Smoluchovschi au reuşit să arate că există o altă valoare, uşor de măsurat, care este în legătură cu mişcarea cinetică a particulei — aşa numita **deplasare medie.** Este greu

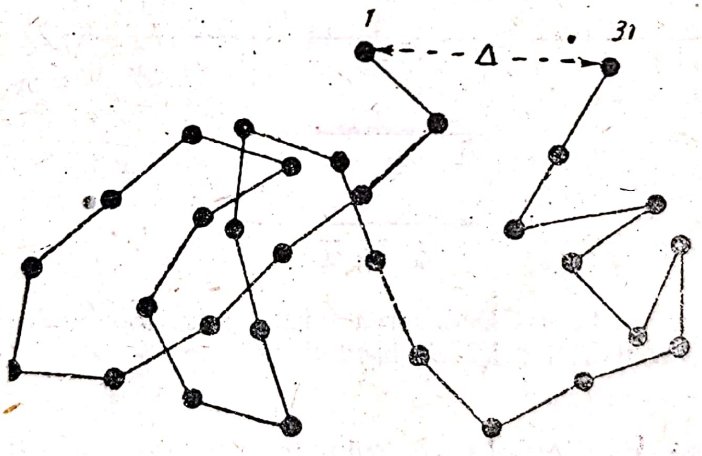


Fig. 44. — Traiectoria particulei şi deplasarea.
1—31. Poziţiile consecutive ale particulei.

de cercetat întreg drumul parcurs de particulă, dar se poate determina deplasarea particulei într'un timp τ.

In fig. 44 se arată cum particula se mişcă consecutiv pe traiectoria ei frântă şi se deplasează în decursul timpului τ din poziţia I-a în poziţia 31 cu un fragment Δ. Deplasările Δ, observate în unul şi acelaş interval de timp τ, diferă foarte mult una de alta. Dacă însă se fac foarte multe observaţii şi se

ia valoarea medie pe care o vom nota cu Δ, ea va determina complect mișcarea browniană.

Mărimea Δ este ușor de observat din experiență și cunoscând-o, se poate determina, după cum au arătat Einstein și Smoluchovschi, atât viteza mișcării browniene, cât și dimensiunea particulei în mișcare.

Să deducem formula fundamentală a teoriei mișcării browniene (după Einstein [1]).

Să ne imaginăm că am tăiat dintr'o soluție diluată un cilindru cu diametrul secțiunii transversale, egal cu unitatea (fig. 45). Fie concentrația soluției în unitatea de volum în porțiunea A a cilindrului egală cu c moli, iar în porțiunea B — cu c_1 moli, când $c > c_1$; fie presiunile osmotice, corespunzătoare concentrațiilor p și p_1.

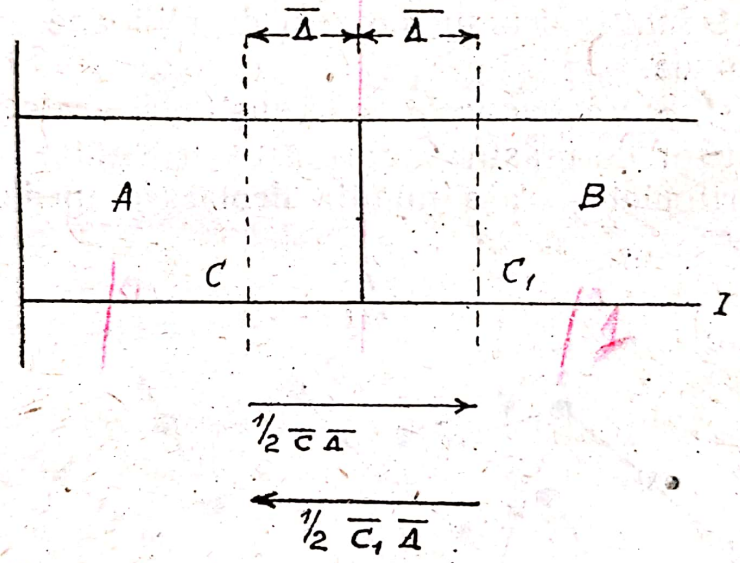


Fig. 45. — Deducerea formulei fundamentale a teoriei mișcării browniene, după Einstein.

Cum însă particulele se găsesc într'o continuă mișcare, atunci, în decursul unui oarecare mic interval de timp, particula se va deplasa în medie pe axa x (fig. 45) cu distanța $\overline{\Delta}$. Această deplasare poate fi după semn, pozitivă sau negativă. Să presupunem că vor fi tot atâtea deplasări pozitive cât și negative (aceasta și are loc în realitate, la un număr mare de deplasări) și că, înafară de aceasta, ele sunt toate egale ca mărime. Astfel, jumătate din particule, care se află la distanța $\overline{\Delta}$ de limita dintre părțile A și B ale cilindrului, vor trece dela stânga la dreapta

1) A. Einstein, Z. Elektroch. 14, 235 (1908).

și vor transporta cu ele $\frac{1}{2}c\ \bar{\Delta}$ moli de substanță. Din aceleași considerente vor trece dela dreapta la stânga $\frac{1}{2}c_1\ \bar{\Delta}$, moli de substanță, și în rezultat, vor trece din A în B:

$$S = \frac{1}{2}\bar{\Delta}(c - c_1) \tag{46}$$

Dar

$$\frac{c - c_1}{\bar{\Delta}} = -\frac{dc}{dx};$$

se pune semnul minus înaintea raportului $\frac{dc}{dx}$, fiindcă la creșterea lui x, mărimea c scade.

De unde

$$c - c_1 = -\frac{dc}{dx}\cdot\bar{\Delta} \tag{47}$$

Inlocuind acum (47) în (46), vom avea

$$S = -\frac{1}{2}\bar{\Delta}^2\cdot\frac{dc}{dx} \tag{48}$$

După formula lui Fick pentru difuziune, avem:

$$S = -Dq\cdot\frac{dc}{dx}\tau \tag{49}$$

unde S = cantitatea de substanță, transportată prin difuziune în timpul τ prin secțiunea transversală q și D = constantă de difuziune.

Egalând S din ecuațiile (48) și (49) și ținând seamă că $q = 1$, obținem relația între valoarea deplasării medii și constanta de difuziune:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} \tag{50}$$

Pentru a obține relația între constanta de difuziune D și raza particulei r, să ne închipuim, că în porțiunile A și B ale cilindrului (fig. 46), corespunzător concentrațiilor c și c_1 vor fi presiunile osmotice p și p_1. Să considerăm ca origină a coordonatelor secțiunea 00; atunci poziția secțiunii $a\ b$ se determină

prin coordonata x. Să delimităm un volum infinit mic $abb'a'$, atunci poziţia secţiunii $a'b'$ va fi determinată de coordonată $x+dx$.

Asupra volumului $a\ b\ b'\ a'$ acţionează din partea A presiunea osmotică p iar din partea B, presiunea osmotică p_1. Din această cauză volumul $a\ b\ b'\ a'$ se va găsi sub acţiunea forţei $p - p_1$. Pe unitatea de volum, acţiunea acestei forţe va fi egală cu $\frac{p-p_1}{dx}$ sau

$$-\frac{p_1-p}{dx} = F$$

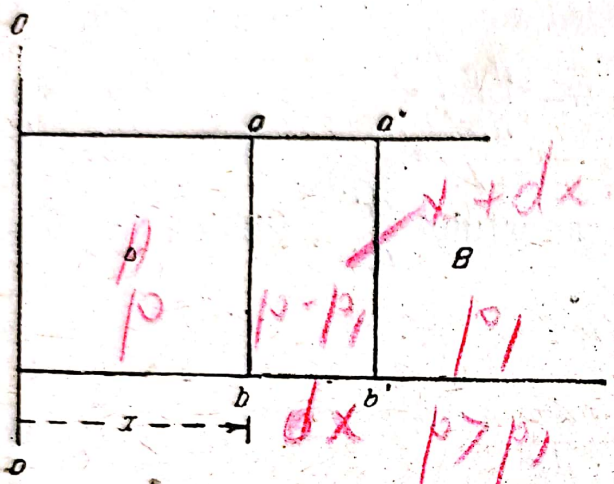


Fig. 46. — Deducerea relaţiei între constanta de difuziune şi raza particulei.

Fie diferenţa concentraţiilor în A şi B foarte mică; atunci:

$$-\frac{p_1-p}{dx} = -\frac{dp}{dx} = F \quad (51)$$

Din ecuaţia lui Clapeyron avem:

$$p = RT.\ c;$$

Diferenţiind această expresie, obţinem:

$$dp = RT\ dc.$$

Inlocuind în ecuaţia (51) valoarea găsită pentru dp, avem:

$$F = -RT\frac{dc}{dx}.$$

Să calculăm cu ce forţă f se mişcă o particulă de substanţă disolvată. Dacă într'o moleculă-gram se găsesc N particule, atunci asupra unei particule acţionează forţa

$$f = \frac{F}{cN} = -\frac{RT}{cN}\cdot\frac{dc}{dx} \quad (52)$$

Particula sferică de rază r, mişcându-se într'un lichid vîscos, învinge forţa de frecare, egală, după ecuaţia lui Stockes [vezi (3)] cu:

$$f_1 = 6\pi\eta r u$$

Deoarece viteza particulei este constantă la o temperatură dată, particula se mişcă fără acceleraţie şi, în consecinţă, $f = f_1$.

Scanned with OKEN Scanner

Inlocuind valoarea f_1 în (52) vom avea:

$$6\pi\eta r u = -\frac{RT}{cN}\cdot\frac{dc}{dx}$$

de unde

$$uc = -\frac{RT}{6\pi\eta r N}\cdot\frac{dc}{dx} \qquad (53)$$

Inlocuind aici $uc = S$ din ecuaţia lui Fick (49) cu condiţia ca $\tau = 1$ şi $q = 1$, vom obţine:

$$D = \frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r} \qquad (54)$$

Inlocuind valoarea D în formula (50), obţinem expresia pentru deplasarea medie $\overline{\Delta}$ a particulei în intervalul de timp τ:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{N}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}}\cdot\sqrt{\tau} \qquad (55)$$

In formula (55), expresia $6\pi\eta r$, conform formulei lui Stockes, este egală cu forţa de frecare, suferită de particulă, iar expresia $6\pi\eta Nr$ este egală cu forţa de frecare pe care o învinge molecula-gram. De unde, însemnând cu f forţa de frecare ce revine unei particule, iar cu F — forţa de frecare, ce revine unei molecule-gram, vom avea:

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{N}\cdot\frac{2}{f}}\cdot\sqrt{\tau} \qquad (56)$$

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{2RT}{F}}\cdot\sqrt{\tau}$$

Ştiind că constanta gazelor $R = 8{,}319\cdot10^7$ şi că numărul lui Avogadro $N = 6{,}06\cdot10^{23}$, vom avea:

$$\frac{R}{3\pi N} = 1{,}456\cdot10^{-17}$$

adică

$$\overline{\Delta} = 3{,}82\cdot10^{-9}\sqrt{\frac{T}{\eta r}}\cdot\tau$$

La aplicarea formulei lui Smoluchovschi-Einstein, trebue reţinut că mărimea $\overline{\Delta}$ nu reprezintă drumul parcurs de particulă

în timpul τ căci în acest caz ar exista o proporţionalitate directă între aceste mărimi (viteza particulei e constantă), ci, conform formulei (55), Δ este direct proporţional cu rădăcina pătrată a timpului. Fapt este că $\overline{\Delta}$ nu reprezintă lungimea drumului şerpuit, complex parcurs de particulă (vezi fig. 44), ci deplasarea particulei în spaţiu, după un oarecare interval de timp: de ex., distanţa între punctele 1 şi 31. Fiecare deplasare $\overline{\Delta}$ poate, în general, să difere foarte mult, deşi $\overline{\Delta}$ va fi constant. Totuşi, valoarea medie a lui $\overline{\Delta}$ obţinută din mai multe observaţii, variază direct proporţional cu $\sqrt{\tau}$.

Studiul deplasării $\overline{\Delta}$ la mişcarea browniană poate folosi pentru determinarea razei particulei, iar de aici — pentru determinarea gradului de dispersiune a sistemului; pentru aceasta trebue rezolvată ecuaţia (55) în raport cu

$$r = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta} \cdot \frac{\tau}{\overline{\Delta}^2} = 1{,}456 \cdot 10^{-17} \frac{T}{\eta} \cdot \frac{\tau}{\overline{\Delta}^2}$$

Formula (55) este aplicabilă particulelor de diferite grade de dispersiune; în cazul dispersiunii coloidale şi inferioare, forţa de frecare $f = 6\pi\eta r$, se determină după formula lui Stockes: la un grad de dispersiune mai mare formula lui Stockes devine neaplicabilă şi valorile f şi F trebue determinate prin alte metode.

3. CERCETAREA EXPERIMENTALĂ A MIŞCĂRII BROWNIENE

Primele încercări de a studia mişcarea browniană au fost nereuşite, căci cercetătorii s'au străduit să determine drumul real al particulei, şi, bineînţeles, nu puteau urmări toate inflexiunile lui. O asemenea încercare a făcut-o în anul 1900 Exner, urmărind la microscop drumul unei particule de cauciuc în apă şi desenându-l cu ajutorul instrumentelor de desen. Determinări, pe care se putea pune bază au fost făcute, după ce, în anul 1905 a devenit cunoscută formula (55). O serie de autori au studiat fenomenul mişcării browniene. Astfel, în anul 1907 a apărut lucrarea lui Chaudesaignes, iar mai târziu a lui Perrin (1910) asupra cercetărilor suspensiilor de cauciuc.

Soddy a folosit pentru determinarea lui $\overline{\Delta}$ fotografierea, la intervale de 0,1 sec. El a cercetat variaţia mărimii $\overline{\Delta}$ în funcţie de temperatură şi a arătat că

$$\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{T}{\eta}} \cdot \text{const};$$

Aceasta confirmă expresia (55). V. Henry a folosit cinematografierea la intervale de 1/20 sec. la o mărire de 600 ori. A fost studiată mișcarea browniană a particulelor cu dimensiunea de cca 1 μ.

Un număr mare de lucrări pentru studierea mișcării browniene au fost efectuate de Svedberg și elevii lui; ei au dovedit experimental justețea cercetărilor teoretice ale lui Smoluchovschi și Einstein.

Datele din tab. 11, luate din experiențele lui Svedberg [1]), arată cât de apropiate sunt valorile observate ale lui $\overline{\Delta}$ de cele teoretice

Tabela 11

Valorile mărimii $\overline{\Delta}$

Timpul în sec.	Δ în μ	
	observ t	calculat
1	4,3	4,1
2	5,8	5,8
3	6,6	7,6
4	8,3	8,2

A fost studiată la ultramicroscop mișcarea particulelor solului de aur cu raza de 22 m μ. După formula lui Einstein (55), considerând $N=6\ 10^{23}$ a fost calculată valoarea $\overline{\Delta}$ pentru particule de această rază.

La deducerea formulei (55) particulele coloidale s'au presupus sferice, ceeace nu se observă întotdeauna în realitate. Pentru particulele nesferice se obține o abatere, ceeace s'a observat la studiul mișcării particulelor mari de aur.

In cazul micelilor lungi, expresia (54) pentru D, capătă întrucâtva altă formă. Burgers [2]) dă pentru cazul particulelor solide cilindrice:

$$D=\frac{3RT}{\pi N\eta l^3}\cdot\left(\ln\frac{l}{d}-0{,}11\right) \qquad (57)$$

unde l = lungimea, d = diametrul cilindrului.

Pentru particule având forma unui elipsoid alungit de rotație,

$$D=\frac{3RT}{8\pi N\eta a^3}\cdot\left[\ln\frac{2a}{b}-0{,}50\right] \qquad (58)$$

unde a și b sunt axele elipsoidului, a fiind $>$ b.

1) Th. Svedberg, K. Z. 7, 1, (1910).
2) J. W. Burgers, Second Report on Viscosity, Amsterdam 113 (1938).

Scanned with OKEN Scanner

Inafară de mișcarea rectilinie, particulele mai posedă și o mișcare de rotație, care este inerentă și moleculelor gazoase. Conform teoriei cinetice, cantitatea energiei de rotație a particulelor este, în medie, egală cu cantitatea energiei cinetice a mișcării de înaintare. Einstein [1]) dă pentru valoarea unghiului de rotație, următoarea formulă:

$$\omega = \sqrt{\frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{4\pi\eta r^3}} \cdot \sqrt{\tau} \qquad (59)$$

unde ω este unghiul cu care s'a rotit particula în timpul τ.

Perrin [2]) a controlat experimental aplicabilitatea acestei formule la particule mari sferice ale emulsiei de cauciuc. Pentru particulele sferice cu $2r = 13\,\mu$, unghiul de rotație, a fost găsit egal cu 14°, într'o perioadă de timp de un minut, iar formula (59) dă 14,5°, deci se obține o bună concordanță.

4. EXPERIENȚELE LUI PERRIN

Lucrările lui Maxwell, Gibbs, Bolzmann, Langevin, au stabilit că, în medie, există o egalitate a rezervei de energie cinetică, atât a moleculelor, cât și a complexelor lor, care se găsesc în stare de echilibru termic. De aici rezultă că și particulele coloidale, găsindu-se printre moleculele în mișcare ale lichidului sau gazului, vor avea aceeași energie cinetică W.

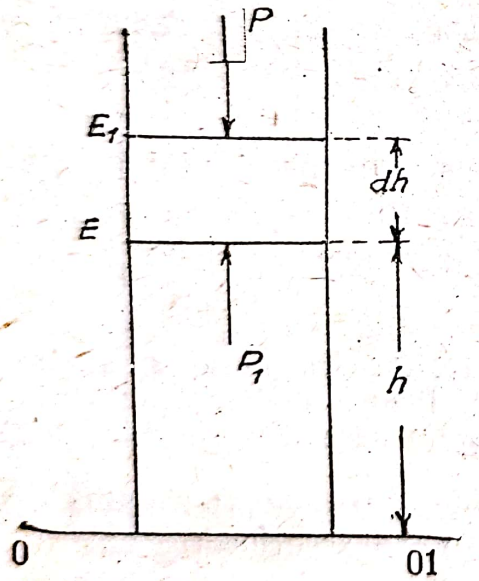


Fig 47. — Schema experienței lui Perrin.

Să presupunem că solul este supus acțiunii unei forțe constante, de ex. forței gravitației terestre. Sub acțiunea acestei forțe, particulele sedimentând, se vor concentra la fund, dar în același timp, particulele posedând energie cinetică, vor tinde să se împrăștie în întreg volumul și să se opună concentrației arătate. La urma urmei, sistemul ajunge într'o stare de echilibru.

Perrin [3]) a găsit relația între variația numărului de particule cu înălțimea h sub acțiunea forței gravitației.

---

1) A. Einstein, Ann. Phys. (4) 19, 371 (1906).
2) J. Perrin, Phys Z. 11, 470 (1910).
3) J. Perrin, Phys Z. 11, 461 (1911); Ann. chim. et phys. (8) 18, 5, (1909).

Scanned with OKEN Scanner

Să presupunem, că într'un cilindru vertical (fig. 47) cu secțiunea transversală egală cu unitatea, se găsește un sol. Asupra acestui sol acționează de sus în jos forța gravitației și particulele s'au dispus pe înălțimea acestui cilindru așa cum o necesită starea de echilibru. Să determinăm condițiile acestui echilibru. Să plasăm la înălțimea h un piston E, iar la înălțimea $h+dh$, un al doilea piston E_1. Ambele pistoane sunt permeabile pentru solvent și impermeabile pentru particule. Deoarece echilibrul a fost stabilit, poziția celor două pistoane nu va influența asupra stării sistemului.

Dacă la înălțimea h se găsesc într'o unitate de volum ν particule, atunci la înălțimea $h+dh$ se vor găsi $\nu - d\nu$ particule și presiunea osmotică în locurile determinate prin poziția secțiunilor E și E_1 va fi:

$$P = \frac{2}{3}\nu W \text{ și } P_1 = \frac{2}{3}(\nu - d\nu)W.$$

Astfel, particulele cuprinse între pistoanele E și E1 vor fi menținute de forța

$$P_1 - P = -\frac{2}{3}W \cdot d\nu.$$

Particulele, cuprinse în volumul E E1 cu înălțimea dh, presează asupra pistonului cu o forță

$$df = \nu\varphi(\delta_K - \delta)g \cdot dh$$

unde φ = volumul particulei, δ_K și δ densitatea materiei particulei și g = accelerația gravitației. Având în vedere că sistemul se află în echilibru, atunci

$$(P_1 - P) = df$$

sau

$$\nu\varphi g(\delta_K - \delta) \cdot dh = -\frac{2}{3}W \cdot d\nu \qquad (60)$$

Integrând expresia (60) între limitele înălțimilor dela 0 la , vom avea

$$\frac{2}{3}W\int_{\nu}^{\nu_0}\frac{\delta\nu}{\nu} = \varphi(\delta_K - \delta)g\int_{o}^{h}dh \qquad (61)$$

sau

$$\frac{2}{3} W \ln \frac{\nu_0}{\nu} = \varphi (\delta_K - \delta) gh$$

Inlocuind valoarea $\varphi = \frac{4}{3} \pi r^3$ și înlocuind logaritmul natural cu cel zecimal, vom avea :

$$2{,}303\, W \lg \frac{\nu_0}{\nu} = 2\pi (\delta_K - \delta) r^3 gh \qquad (62)$$

Inlocuind, în fine, din ecuația lui Clapeyron expresia

$$W = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$$

în expresia (62), vom obține:

$$2{,}303 \cdot \frac{RT}{N} \cdot \lg \frac{\nu_0}{\nu} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\delta_K - \delta) \cdot gh \qquad (63)$$

Cu ajutorul acestei expresii (63) se poate determina constanta N, dacă se cunosc toate celelalte valori.

Perrin a efectuat determinările corespunzătoare ale numărului de particule ν și ν_0 la înălțimea h și h_0, și a calculat valoarea

$$N = 70{,}05 \cdot 10^{22}$$

care concordă îndeaproape cu alte determinări.

Particulele sistemului dispers în stare de echilibru se distribue în vas după concentrație descrescândă în direcția de jos în sus, dela fund. La fundul vasului se formează un fel de atmosferă din particule. Folosind formula (63), nu este greu de calculat înălțimea h, presupunând o valoare determinată pentru $\frac{\nu_0}{\nu}$. Pentru cazul $\frac{\nu_0}{\nu} = 10$ obținem următoarele valori pentru particulele de rază 10 mμ :

$$\delta_K - \delta = 10, \qquad \delta_K - \delta = 2, \qquad \delta_K - \delta = 0{,}5,$$

$$h = 0{,}77 \text{ cm}; \qquad h = 3{,}85 \text{ cm}; \qquad h = 15{,}4 \text{ cm};$$

adică înălțimea acestei atmosfere este cu atât mai mare, cu cât particulele sunt mai ușoare. Mișcarea browniană nu permite particulelor să se depună la fund și contribue prin aceasta la stabilitatea solului, dar pentru ca să fie atinsă o asemenea stare

de echilibru, e nevoie de un mare interval de timp. Din tab. 2 și 3 dela pag. 25 se știe că particulele de dimensiune dată la $\delta_K - \varepsilon = 9$ se depun cu 1 cm în decurs de 68 zile, iar la $\delta_K - \varepsilon = 1{,}7$ — în decurs de 359 zile. De aici vedem că viscozitatea mediului și mișcarea browniană contribue la stabilitatea solurilor (suspensiei); la un grad mic de dispersiune, rolul principal îl joacă viscozitatea mediului, iar la soluri foarte disperse — mișcarea browniană.

5. FLUCTUAȚIA

In capitolul consacrat ultramicroscopiei, s'a indicat că pentru determinarea exactă a numărului de particule în unitatea de volum este necesar un mare număr de observații, dat fiind că calculele singulare în micile volume microscopice ale solurilor diluate dau valori care diferă una de alta.

Vom lua ca exemplu o serie de determinări din lucrările lui Svedberg [1]) asupra hidrosolului de aur:

1 1 2 3 1 2 0 0 3 3 1 4 2 2 3 4 5 2 1 3 4 1 1 0 4 etc.

Un asemenea fenomen de repartiție neregulată a particulelor în mișcare într'un volum la o aceeași temperatură, este inerent gazelor; el este cunoscut sub numele de **fluctuație** [2]) și s'a observat la mișcarea browniană. Studiind fenomenul fluctuației la soluri, Svedberg a arătat că solurilor diluate li se pot aplica formulele lui Boyle-Mariotte și Van der Waals [3]).

După legea a II-a a termodinamicei, într'un gaz, care se găsește în echilibru termic, particulele trebue să fie repartizate uniform, ceeace nu se observă în realitate. La volume microscopice, această condiție nu este îndeplinită; astfel, legea a II-a a termodinamicei nu este aplicabilă volumelor microscopice, care conțin un număr mic de particule. Fenomenul fluctuației a impus să se facă la observațiile ultramicroscopice un mare număr de numărători și să se calculeze din ele valoarea medie a numărului de particule, care se obține cu o precizie cu atât mai mare, cu cât au fost mai multe numărătorile făcute.

Mișcarea browniană a fost studiată actualmente atât teoretic, cât și experimental. Ea s'a arătat a fi un caz particular al mișcării cinetice a gazelor; asemănător cu moleculele, care

---

1) Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, Leipzig 148, (1912).
2) M. Smoluchovschi, Ann. Phys. (4), 25, 205 (1908).
3) Th. Svedberg, K. Z. 9, 219 (1911); Z. Phys. Ch. 73, 547 (1910).

posedă o mișcare termică proprie, agregatele mari de molecule — particulele coloidale— se găsesc într'o mișcare identică.

Energia cinetică este adevărată atât pentru moleculele obișnuite, cât și pentru particulele coloidale. Diferența dintre ele se reduce numai la faptul că particulele coloidale sunt cu mult mai mari. Pentru particulele coloidale, mărimea F poate fi calculată după legea lui Stockes, iar pentru soluțiile moleculare un asemenea calcul poate fi efectuat, pornind dela legea lui Nernst [1] propusă de el pentru fenomenul difuziunii.

1) Vezi, de ex. Eggert, Manual de chimie fizică, 228. L. 1931.

Scanned with OKEN Scanner

X. PROPRIETĂȚILE SOLURILOR, CONSIDERATE CA SOLUȚIUNI MOLECULARE

Studiul mișcării browniene a arătat că o particulă coloidală se comportă în sol, din punct de vedere cinetic, analog cu o moleculă foarte mare; deaceea solurile trebue să posede însușirile unor soluții adevărate. In capitolul de față se vor cerceta fenomenul difuziunii și presiunea osmotică a solurilor.

1. DIFUZIUNEA

In cap. IX s'a dat formula lui Einstein (54) pentru constanta de difuziune D. Știind că $R=8{,}319\cdot 10^7$ ergi, $N=6{,}06\cdot 10^{23}$ la $T=293^0$ și $\eta=0{,}01$, vom avea;

$$D=2{,}13\cdot 10^{-13}\frac{1}{r}\ \text{cm}^2/\text{sec} \qquad (64)$$

De aici rezultă că constanta de difuziune D are pentru soluri de diferite raze r următoarele valori:

$D=0{,}213\cdot 10^{-7}$ (la $r=100$ mμ); $D=0{,}213\cdot 10^{-6}$ (la $r=10$ mμ);

$D=0{,}213\cdot 10^{-5}$ (la $r=1$ mμ); $D=0{,}57\cdot 10^{-5}$ (glucoza) și

$D=0{,}98\cdot 10^{-5}$ (ureea)

Valorile indicate ale constantei D arată cum aceasta crește treptat în funcție de mărirea gradului de dispersiune, apropiindu-se de constanta de difuziune a substanțelor disolvate obișnuit (glucoza și ureea).

Ecuația (64) se poate scrie sub forma următoare:

$$D\cdot r=2{,}13\cdot 10^{-13},$$

de unde se vede că ecuația dată reprezintă o hiperbolă.

In domeniul particulelor cu raze mici, adică la o dispersiune moleculară când dimensiunea este egală numai cu 0,2—0,3 mμ mărirea razei particulei cu o câtime oarecare, de pildă cu 0,1 mμ

dă o variaţie foarte vizibilă a mărimii D — de ex. cu $\frac{1}{4} - \frac{1}{3}$ din valoarea ei. Aceasta rezultă din faptul că parametrul transversal al moleculelor este de numai 0,2—0,3 mμ. Din acest motiv, în domeniul molecular mărimea D permite o măsurare exactă a dimensiunilor moleculare. Lucrurile stau altfel în domeniul dispersiunii mici, unde mărimea particulelor este mult mai mare. Dacă vom lua, de exemplu, o particulă cu diametrul de 10 mμ, atunci, în acest caz, variaţia mărimii particulei cu 0,1 mμ va schimba mărimea D abia cu 0,01 din valoarea ei. Astfel, folosind variaţia lui D, se poate urmări exact variaţia greutăţii moleculare, dar despre mărimea dimensiunii particulei coloidale obişnuite se poate judeca numai aproximativ. Numai în domeniul intermediar, în aşa numitul domeniu **semi-coloidal**, unde particulele au dimensiuni care nu trec de 1 sau 2 mμ, variaţia dispersiunii particulei influenţează considerabil valoarea constantei de difuziune. Se poate afirma, că în domeniul molecular este lesne de urmărit dimensiunile particulelor (moleculelor) studiind fenomenul de difuziune; în domeniul coloidal, pe măsura micşorării gradului de dispersiune, această metodă devine din ce în ce mai puţin precisă şi pentru determinarea mărimii particulelor coloidale trebue să recurgem la alte metode.

Ca o consecinţă a faptului că această constantă D este destul de mare la solurile liofile, ea poate fi determinată direct, aplicând formula lui Fick (49), fără a folosi pentru aceasta considerenţele ultramicroscopice [formula (54)].

Svedberg [1]), folosind metoda propusă de Scheffer [2]) pentru cristaloizi şi pornind dela formula (49), a determinat constanta de difuziune a solurilor foarte disperse de aur (r =1,3mμ) şi a obţinut o concordanţă foarte bună cu valoarea obţinută ultramicroscopic [după formula (54)].

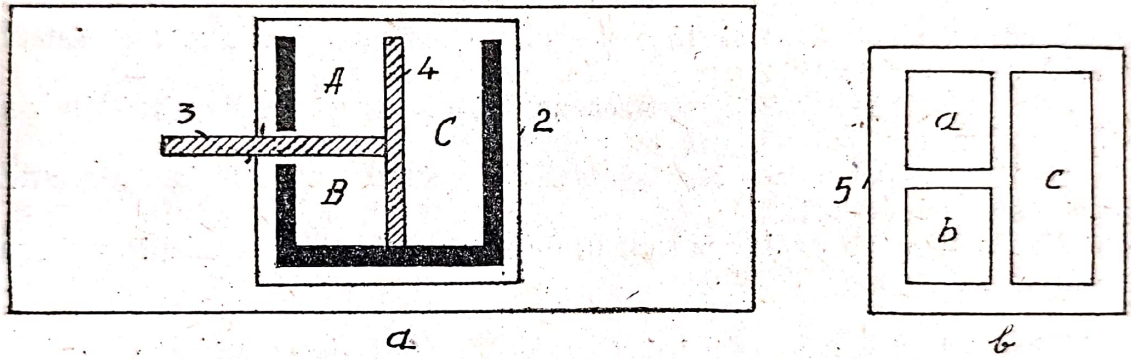
Metoda constă în următoarele: într'un vas cilindric se introduc patru volume de lichid (de ex. câte 10 cm³), din care volumul de jos reprezintă soluţia iniţială (solul), iar cele trei volume superioare — solventul. Totul se lasă pentru câtva timp în repaus la o temperatură constantă, iar după aceea se scot aceleaşi patru volume în aşa fel, ca lichidele să nu se amestece şi se determină la fiecare din ele cantitatea de substanţă difuzată; concentraţia ei se determină în raport cu concentraţia iniţială, considerată ca fiind 10.000. După ce s'a determinat concentraţia relativă în straturi, se folosesc tabelele Kawalki, în care se găsesc valorile relative ale concentraţiilor şi

1) Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle, 78, Leipzig, 1917.
2) J. Scheffer, Z. phys Ch. 2; 390 (1888): A. Dumanschi. Zap. Voronej S. h. Ins., 11 (1928): Metode de determinare a dispersiunii.

ale expresiei $\frac{h}{4D\tau}$ pe baza formulei lui Fick (h=înălțimea stratului de lichid de volum dat și τ — durata experienței).

Pentru găsirea concentrației straturilor se întrebuințează analiza chimică obișnuită sau se face determinarea unei constante fizice oarecare, de ex., intensitatea colorării (cu colorimetrul), indicele de refracție (cu refractometrul sau interferometrul), rotația unghiului planului de polarizare la substanțele optic active, intensitatea fenomenului Tyndall, densitatea soluției, conductibilitatea electrică, concentrația ionilor, fluorescența la lumină ultravioletă, etc.

Este foarte practică metoda propusă de Fürth [1]) pentru determinarea difuziunii solurilor colorate, care permite să se obțină în decurs de 10—20 minute datele necesare pentru calcularea constantei de difuziune cu o precizie de 3—6%. Determinarea difuziunii după această metodă se reduce la următoarele: Pe sticla — obiectiv 1 (fig. 48) se lipește cadrul 2, tăiat dintr'o placă de ebonită (poate fi și de sticlă) cu grosime de aproximativ 1 mm. Volumul obținut al cuvetei se împarte în două părți — partea dreaptă (A și B) și partea stângă (C) printr'o placă subțire de celuloid 4, lipită cu muchia ei de sticlă 1. In tăietura ramei 2 se introduce o placă subțire de



a b

Fig. 48. — Cuva Fürth cu sticla de acoperire.
1. sticla-obiectiv; 2. cadru; 3, 4. plăci subțiri de celuloid; 5. sticlă de acoperire.

celuloid 3, care împarte partea stângă în două: A și B. Placa 3 se poate introduce și scoate din această tăietură. Pe sticla de acoperire 5, ale cărei dimensiuni sunt egale cu ale ramei 2 se lipesc cu balsam de Canada, trei sticle dreptunghiulare a, b și c. La fixarea sticlei de acoperire, sticla trebue să pătrundă în partea A, sticla b în în partea B și sticla c în partea C. Apoi ungând rama 2 și muchia plăcii 4 cu balsam de Canada se lipește sticla 5 pe ramă. Interspațiul vertical între sticlele a, b și c va fixa placa 4, iar interspațiul orizontal între sticlele a și b va fi directrice pentru placa mobilă 3, formându-se astfel o cuvetă îngustă, cu lățimea de 1 mm.

Experiența se conduce în ordinea următoare: La început se umple partea stângă inferioară a cuvetei D cu solul colorat de cercetat, de o concentrație oarecare c_0 (concentrația nu trebue determinată), se introduce placa 3 și deasupra se toarnă solventul. Apoi se diluează de câteva ori soluția inițială până la o concentrație c, diluția $v=\frac{c_0}{c}$ luându-se egală cu patru sau mai mult și soluția diluată se toarnă în compartimentul B. Apoi totul se plasează pe măsuța unui microscop situat orizontal, care mărește de aproximativ 40 de ori. Drept ocular se folosește un micrometru ocular cu o diafragmă

1) R. Fürth, Phys. Z., 27, 7, 719 (1925); K. Z. 41, 300, 304 (1927).

fixată sub forma unei fante înguste, deplasabilă în direcţie verticală printr'un şurub micrometric; poziţia făşiei se determină cu diviziunea micrometrului. Prin fanta diafragmei se văd simultan părţile A şi B ale cuvetei.

La început se plasează fanta diafragmei în aşa fel, încât să se vadă prin ea placa 3, apoi aceasta din urmă se scoate şi se notează momentul începerii difuziunii. După un timp oarecare, fanta se deplasează în sus, până în poziţia în care ambele jumătăţi ale fantei, împărţită prin placa 4 vor apărea la fel colorate. Se notează timpul τ şi distanţa x dela fosta poziţie a plăcii 3. Pentru o precizie mai mare, determinarea se face de câteva ori. Se obţin următoarele mărimi: x — distanţa la care a difuzat soluţia cu concentraţia iniţială, până la concentraţia $c = \frac{c_0}{\nu}$ în τ secunde.

Calculele se fac după următoarele formule:

$$D_4 = 1{,}099\frac{x^2}{\tau} \qquad D_5 = 1{,}7061\frac{x^2}{\tau} \qquad (65)$$

$$D_8 = 0{,}3792\frac{x^2}{\tau} \qquad D_{10} = 0{,}3046\frac{x^2}{\tau}$$

unde D cu indicii 4, 5, 8 şi 10 reprezintă constanta de difuziune, calculată la diluţii de 4, 5, 8 şi 10 ori.

Mărimea x se citeşte pe micrometrul ocular şi se exprimă în centimetri, iar timpul τ se măsoară cu cronometrul în secunde.

D depinde de concentraţii şi devine constant numai la concentraţii mici ale soluţiei (soluri).

Bazându-se pe acelaş principiu, Wo. Ostwald [1]) a construit un aparat întrucâtva mai simplu.

Folosindu-se metoda lui Fürth au fost determinate constantele de difuziune ale coloranţilor şi pe baza acestora a fost calculată raza micelilor [2]) lor (Tab. 12).

Tabela 12

Constantele de difuziune şi razele micelilor

(După Nistler [3])

Denumirea colorantului	r în mμ	$D \cdot 10^6$	Denumirea colorantului	r în mμ	$D \cdot 10^6$
albastru de Berlin	11,4	0,176	albastru de metilen	1,3	1,47
albastru bazic	7,5	0,318	roşu neutral . . .	0,7	2,7
albastru de metilen (după 5 zile) .	4,8	0,42	metil violet . . .	0,6	3,2
roşu de Congo . .	1,8	1,1	safranina	0,6	3,42
rubiniu de Congo .	1,7	1,2			

1) Wo. Ostwald u. A. Quast, K. Z. 48, 83 (1929).
2) N. S. Scheinker, J. F. H. 8, 774 (1936).
3) A. Nistler, K. Beih, 31, 1 (1930).

Scanned with OKEN Scanner

R. Zuber [1]) a elaborat o metodă, analoagă metodei lui Fürth pentru solurile incolore. Variaţia concentraţiei stratului care difuza se determina cu ajutorul indicelui de refracţie.

Svedberg [2]) a propus determinarea concentraţiei c la diferite înălţimi ale unei coloane de lichid, în care se produce difuziunea de jos în sus şi calcularea lui D după formula:

$$D = 0{,}1086 \frac{x_1^2 - x_2^2}{\tau \lg \frac{c_1}{c_2}} \qquad (66)$$

unde x_1 şi x_2 sunt distanţele straturilor de poziţia iniţială a stratului de soluţie care difuzează iar c_1 şi c_2 concentraţia în aceste straturi după timpul τ dela începutul difuziunii.

In tab. 13 sunt date valorile constantei D pentru câteva soluri hidrofile

Tabela 13

Coeficientul de difuziune pentru unele soluri hidrofile
(după Herzog [3])

Denumirea substanţei	Temp. °C	$D\frac{cm^2}{sec}10^7$	Denumirea substanţei	Temp. °C	$D\frac{cm^2}{sec}10^7$
Invertina	18	3,3	dextrina	9—10	7,6
Albumina de ou .	18	5,9	rafinoza	18	35,5
Pepsina	18	7,0	glucoza	18	57

La determinarea constantei de difuziune a soluţiilor coloidale intervine următoarea particularitate a lor, care lipseşte la soluţiile obişnuite — polidispersiunea. Valorile constantei de difuziune vor fi numai valori **medii**. Pentru a obţine o constantă de difuziune, corespunzătoare unui grad de dispersiune dat, este necesară o prealabilă cercetare minuţioasă a solului dat, pentru a ne convinge de monodispersiunea lui.

Pe de altă parte, cercetând procesul difuziunii solurilor

1) R. Zuber, Z. Phys. 79, 280 (1930).
2) Th. Svedberg, Chimia coloizilor (traducere), 68, M. 1930.
3) R.P. Herzog, Z. Elektroch. 16, 1003 (1903); K. Z.2, 1, 3, 83 (1908).

Scanned with OKEN Scanner

polidisperse sau ale unor soluții de compuși macromoleculari, se poate efectua o analiză polidispersă a amestecului [1]).

Plecând dela formula lui Einstein (54), Herzog deduce relația între coeficientul de difuziune și greutatea moleculară, presupunând că particula este sferică. Volumul particulei este egal cu $\frac{4}{3}\pi r^3$. Cunoscând densitatea particulei δ_K și numărul lui Avogadro N, vom obține pentru greutatea moleculară expresia:

$$M = \frac{4}{3}\ \pi\ r^3\ \delta_K\ N$$

sau

$$r = \sqrt[3]{\frac{3}{4}\ \frac{M}{\pi\ N\ \delta_K}}$$

Inlocuind r în formula (54) avem:

$$D = \frac{RT}{6\pi N\eta} : \sqrt[3]{\frac{3}{4} \cdot \frac{M}{\pi\ N\ \delta_K}}$$

de unde

$$\frac{M\ D^3}{\delta_K} = \frac{R^3 T^3}{162\ \pi^2 N^2 \eta^3}$$

Dacă solventul și temperatura sunt constante la toate determinările, atunci la T=293 vom avea:

$$\frac{R^3 T^3}{162\pi^2 N^2 \eta^3} = 2{,}52 \cdot 10^{-14} = K$$

adică

$$M\ D^3 = K\ \delta_K \qquad (67)$$

Dacă δ_K al coloizilor de cercetat poate fi considerat constant, ceeace are loc la solurile organice, expresia (67) capătă forma:

$$M\ D^3 = K_1 \qquad (67\ a)$$

Folosind formula (67 a) se poate calcula greutatea moleculară. De ex. pentru albumina de ou se obține M=62000.

Noi am întâlnit prezența difuziunii la sistemele disperse în experiențele lui Perrin asupra repartiției echilibrate a unei sus-

---

1) S. E. Harin, Izv. Gos. n. i. in-ta coll. chim. Voronej, N. 1, 68 (1934).

pensii de cauciuc. Particulele de cauciuc nu s'au putut depune la fund sub acțiunea forței gravitației, ci s'au repartizat la fundul vasului după concentrație crescândă. Cu fenomenul de difuziune s'a întâlnit și Svedberg, executând experiențele sale de sedimentare în ultracentrifugă. El a arătat că în acest caz este valabilă legea de repartiție a lui Perrin.

In laboratorul lui Svedberg s'a stabilit că soluțiile obișnuite se repartizează în ultracentrifugă după înălțimi, sedimentând analog particulelor coloidale.

Lamm [1]) a dat o metodă exactă de determinare a variației concentrației cu timpul, observând variația indicelui de refracție al soluției în timpul difuziunii corpului disolvat în solvent. Folosindu-se această metodă refractometrică, s'au determinat vitezele și constantele de difuziune ale unui șir de substanțe. Folosind metoda difuziunii se poate efectua analiza polidispersă a unor sisteme puternic dispersate, la care nu se pot aplica metodele sedimentometrice.

2. PRESIUNEA OSMOTICĂ

Primii cercetători care au determinat presiunea osmotică a solurilor au fost Pfeffer (1877) și Leuneberger (1892). Determinările lor au arătat că greutatea moleculară a particulelor coloidale este foarte mare. Determinările au fost aproximative și în general exista un dubiu asupra posibilității de determinare a presiunii osmotice la soluri.

Cercetările teoretice ale lui A. Einstein și M. Smoluchovschi asupra mișcării browniene și clasicele lucrări experimentale ale lui J. Perrin și Svedberg au arătat că solurile au presiune osmotică în aceeași măsură ca și soluțiile obișnuite. Valoarea mică a presiunii osmotice, observată la soluri, se explică prin masa foarte mare a particulei coloidale în comparație cu molecula obișnuită, ceeace rezultă clar din următoarele: Un sol de aur de 1% având particule de 1 mμ are o presiune osmotică egală cu 0,00045 atm sau 0,34 mm coloană de mercur. Pentru ca acest sol să indice o presiune osmotică egală cu cea a unei soluții unimolare de cristaloid, ar trebui ca într'un litru de apă să fie disolvate 50000 g de aur, gradul de dispersiune al particulelor lui fiind cel indicat.

---

1) O. Lamm, Nova Acta. Reg. Soc. Sci. Upsala (IV), 10, Nr. 6 (1937); K. Z. 91 10 (1940); A. Polson K. Z. 83, 172; 87, 149 (1939).

Scanned with OKEN Scanner

Presiunea osmotică se determină din ecuația :

$$P = \frac{R\,T}{N}\,\nu$$

unde ν = numărul particulelor coloidale în 22,4 l solvent, N = numărul lui Avogadro, $R = 0{,}0831$ l·atm/gram. mol.

$$P = \frac{0{,}0831}{6{,}06 \cdot 10^{23}} \cdot \nu T = 1{,}37 \cdot 10^{-25}\,\nu\,T$$

Deoarece, deobicei, mărimea ν este mică, mărimea P este și ea mică.

Așa se explică dece adausurile mici de cristaloizi, care se găsesc deobicei în soluri pot să denatureze complect valoarea presiunii osmotice și s'o facă complect neverosimilă.

Cercetări foarte precise asupra determinării presiunii osmotice a albuminei din ou au fost făcute de Sörensen [1]). La această albumină s'a observat o presiune destul de mare, egală cu 86 cm coloană de apă la o concentrație de 22,66 grame la litru. Această valoare a presiunii osmotice este considerabilă. La majoritatea solurilor ea este mult mai mică, iar la unele, extrem de mică.

Determinarea presiunii osmotice a arătat, în special la solurile liofile, că nu se menține proporționalitatea între concentrație și mărimea P, așa cum ar rezulta din ecuațiile lui Clapeyron și Van der Waals [2]); se observă o creștere mai rapidă a presiunii.

O mare dificultate la determinarea presiunii osmotice îl constitue faptul că particulele coloidale, după cum vom vedea mai târziu, sunt încărcate electric, din care cauză solurile posedă proprietățile electroliților. Inafară de aceasta, ionii de electroliți, care există întotdeauna în hidrosoluri, intrând în echilibru cu aceștia, schimbă foarte mult valoarea presiunii osmotice (vezi echilibrul lui Donnan).

3. PRESIUNEA DE VAPORI

Presiunea osmotică este legată de micșorarea presiunii de vapori a solventului prin relația :

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{PM}{RT\delta}$$

---

1) S. R. L. Sörensen, C. r. trav. lab. Carlsberg. 12 (1915—1917).
2) G. S. Adair a A. Kroepelin, Proc. Roy. Soc. London, 126, 16 (1929). (1929).

unde p este presiunea de vapori a solventului pur la temperatura T Δp — scăderea presiunii de vapori a solventului după introducerea într'însul a unei oarecare cantităţi de substanţă disolvată, P — presiunea osmotică produsă de substanţa disolvată, M — greutatea moleculară a solventului, δ = densitatea lui şi R — constanta gazelor.

Coborîrea temperaturii de congelare sau creşterea temperaturii de fierbere ΔT, este legată prin următoarea ecuaţie de presiunea osmotică:

$$P = \frac{L\delta}{MT} \Delta T, \qquad (68)$$

unde L este căldura latentă de vaporizare sau de fierbere a solventului şi T — temperatura de fierbere sau de congelare.

Pentru soluţiile apoase, înlocuind valorile numerice L, δ, M şi T vom avea:

pentru ridicarea temperaturii de fierbere

$$P = 59{,}2 \cdot \Delta T;$$

pentru coborîrea temperaturii de congelare

$$P = 12{,}1 \cdot \Delta T.$$

Valoarea ΔT poate fi legată de valoarea greutăţii moleculare m a substanţei disolvate prin ecuaţia:

$$m = \frac{C}{\Delta T} \cdot E \qquad (69)$$

unde E este constanta ebulioscopică sau crioscopică a solventului, C, — cantitatea de substanţă disolvată în 100 g de solvent.

Pentru apă E (la fierbere)=5,1, iar E (la congelare)=18,5. Există o serie de măsurători efectuate pentru determinarea greutăţii moleculare a coloizilor prin metoda crioscopică. Prima lucrare este aceea a lui A. Sabaneev [1]) (1891) iar mai târziu au fost făcute determinări de J. Duclaux [2]) şi A. Dumanschi [3]); ultimul a determinat coborîrea temperaturii de congelare (prin metoda crioscopică) nu faţă de solventul pur — apa, ci faţă de ultrafiltrat — lichidul intermicelar (adică solventul împreună cu electroliţii care-l însoţesc).

Această metodă este aplicabilă numai la solurile puternic dispersate, apropiate de soluţiile obişnuite. Valorile obţinute variază foarte mult şi nu dau rezultate care s'ar putea reproduce, căci adausurile care se găsesc în soluri denaturează determinarea.

---

1) A. Sabaneev, J. R. F. H. O. 23, 7, 80 (1891).
2) J. Duclaux, C. r. 148, 714 (1909).
3) A. Dumanschi, J. R. F. H. O 43, 546 (1911).

Scanned with OKEN Scanner

XI. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ ŞI ENERGIA SUPERFICIALĂ

1. DISPERSIUNEA

Se ştie că dispersiunea sistemului coloidal se găseşte între limitele dela 10^5 până la 10^7. De dispersiune este legată mărimea S_0 — **suprafaţa specifică** a sistemului; această mărime este considerabilă la sistemele coloidale, ceeace dă un indiciu asupra marii valori a energiei superficiale a acestor sisteme. Suprafaţa specifică este egală cu gradul de dispersiune $\Delta = \frac{1}{a}$ (a — dimensiunea particulei), înmulţit cu coeficientul, care caracterizează forma geometrică a particulei. De ex. pentru o particulă de formă cubică coeficientul este egal cu 6, pentru o particulă sferică — 4,86. Deaceea, ecuaţiile pentru suprafaţa cubului şi a sferei au forma:

$$S_{cub} = \frac{6}{a} = 6\ \Delta$$

$$S_{sferă} = \frac{4{,}86}{a} = 4{,}86\ \Delta$$

In tab. 14 sunt indicate datele, care caracterizează suprafaţa specifică a particulelor disperse care au formă cubică.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 14

Suprafața specifică a particulelor dispersate care au formă cubică

Dimensiunea cubului	Numărul particulelor ν	Gradul de dispersiune Δ	Suprafața specifică a particulelor S_0 cm.
1 cm	1	1	6
1 mm	10^3	10	6.10
0,1 mm	10^6	10^2	6.10^2
0,01 mm	10^9	10^3	6.10^3
1μ	10^{12}	10^4	6.10^4
0,1μ	10^{15}	10^5	6.10^5
0,01μ	10^{18}	10^6	6.10^6
1 mμ	10^{21}	10^7	6.10^7

Dacă forma particulei nu este sferică, atunci suprafața particulei va fi cu atât mai mare, cu cât ar fi mai mică asemănarea între forma particulei și cea a unei sfere. Suprafața specifică, adică suprafața tuturor particulelor, obținute dintr'un cm. cub de substanță este egală cu:

$$S_0 = \nu \cdot S_1$$

unde S_1 este suprafața unei particule, iar ν — numărul de particule, obținute dintr'un cm cub de substanță.

Deoarece, la dispersiune, forma particulei poate varia oricum, trebue reținut că nu există o relație simplă între dispersiune și suprafața specifică; se poate spune numai că aceste mărimi **variază proporțional.** Proporționalitatea între Δ și S_0 există numai în acele cazuri, când forma particulelor nu se schimbă la mărunțire.

Mărimea suprafeței superficiale a particulelor coloidale este foarte mare și deaceea fenomenele de suprafață vor avea la un grad de dispersiune coloidal o importanță foarte mare în cadrul celorlalte însușiri ale sistemelor coloidale.

2. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

La suprafața de separație a două faze există un strat de molecule, care se deosebește considerabil prin însușirile lui de celelalte straturi ale fazelor limită.

Scanned with OKEN Scanner

Să presupunem că AB este suprafața de separație între faza lichidă (l) și faza gazoasă (*g*) (fig. 49).

Molecula situată în interiorul lichidului suportă o acțiune uniformă din partea moleculelor care o înconjoară; rezultanta acestor forțe moleculare este egală cu zero. Cu totul alta este acțiunea forțelor intermoleculare asupra unei molecule care se găsește la suprafața de separație. În acest caz forțele nu sunt orientate uniform în toate părțile, ci vor fi orientate numai spre interiorul fazei lichide și de-a-lungul suprafeței de separație. Forțele de atracție se pot neglija la faza gazoasă, căci moleculele gazului sunt situate foarte departe una de alta. Un asemenea câmp de forțe pe suprafața lichidului creează o dispoziție specială a moleculelor, care, după cum indică lucrările lui Hardy, Harkins, Langmuir și Adam sunt deobicei orientate, în timp ce moleculele din interiorul lichidului sunt repartizate fără o ordine anumită.

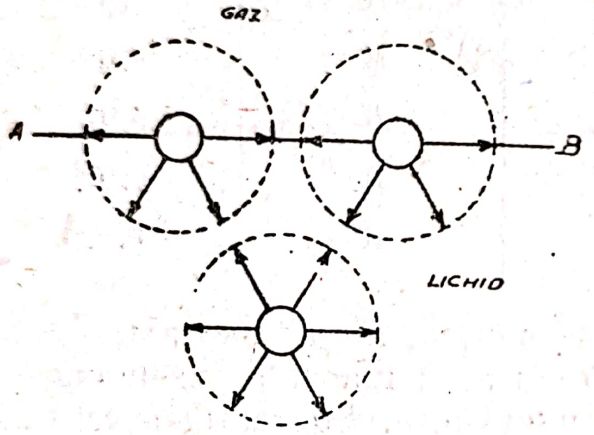


Fig. 49—Schema atracțiilor intermoleculare; circumferințele reprezentate prin linii continue reprezintă situația moleculelor; circumferințele reprezentate prin linii punctate arată sfera de atracție moleculară.

Într'o asemenea situație se vor găsi toate moleculele în apropierea suprafeței de separație, formând un strat superficial, a cărui adâncime este apropiată de dimensiunea sferei de acțiune a moleculelor.

Rezultanta forțelor care trage molecula spre interiorul lichidului, raportată la un cm pătrat de suprafață și îndreptată perpendicular pe suprafața de separație, dă o presiune normală, egală cu presiunea interioară a lichidului *Pi*. Valorea *Pi* se determină din ecuația lui Van der Waals.

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)\left(v - b\right) = RT \qquad (70)$$

și este egală cu $\frac{a}{v^2}$. Valoarea presiunii interne P se determină în dyne sau în kilograme pe cm pătrat sau în atmosfere.

Tabela 15

Presiunea internă a câtorva lichide

Denumirea substanței	*Pi* în atm.
apă	11.000
alcool	2.400
eter	1.400

In tab. 15 sunt date valorile presiunilor interne ale câtorva lichide.

Stratul superficial, diferit de toate straturile interioare de lichid, îl vom denumi **peliculă superficială.** Asemănarea lui cu o peliculă elastică este destul de mare, ceeace se vede bine din următoarea experiență:

Să facem dintr'o soluție de săpun o peliculă pe cadrul de fier ABED, mărginită jos de o sârmă subțire (sau de un pai) DE (fig. 50). Pelicula obținută în acest interval și care constă din două suprafețe superficiale are o tensiune, care tinde să atragă sârma DE spre latura AB a cadrului; pentru a fi menținută în echilibru trebue să aplicăm la DE o forță *F*, care echilibrează tensiunea peliculei, în momentul ruperii ei. In acest moment forța *F* va fi egală cu valoarea limită, care determină rezistența peliculei și care caracterizează forța de tensiune superficială.

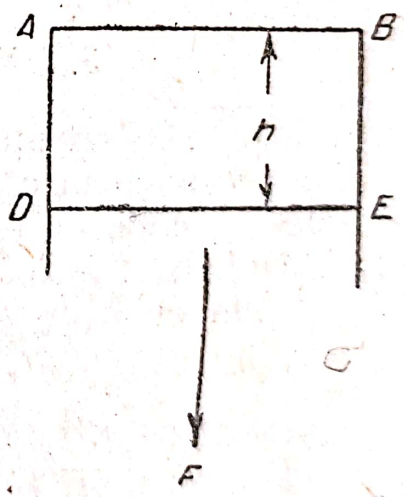


Fig. 50. — Schema formării peliculei superficiale.

Dacă vom face lățimea peliculei DE egală cu un cm atunci forța $F_0 = {}^1/_2 F$ se va numi tensiune superficială și se măsoară în dyne pe centimetru. Tensiunea superficială F_0 se notează cu litera σ.

Mărimea tensiunii superficiale este diferită la diferite corpuri și reprezintă pentru ele o constantă fizică caracteristică. In tabela 16 sunt date valorile tensiunii superficiale σ pentru unele lichide.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 16

Tensiunile superficiale ale unor lichide și coeficienții lor de temperatură

Nr.	Substanța	σ în dyne/cm	t în °C	γ^1
1	mercur	465	20	— 0,00035
2	plumb	442	366	— 0,00029
3	clorură de bariu	180	960	— —
4	clorură de sodiu	114	801,0	— —
5	apa	72,75	20,0	— 0,0020
6	benzen	28,88	20,0	— 0,0035
7	octan	23,88	0	— —
8	brom	38,0	20	— —
9	acid formic	37,1	20	— —
10	acid acetic	23,5	20	— 0,0038
11	alcool metilic	23,0	20	— —
12	alcool etilic	22,3	20	— 0,0022
13	eter	16,5	20	— —
14	hidrogen	2	— 252	— —

Notă: substanțele 1—7 sunt date după Landoldt, substanțele 8—14 sunt date după Freundlich [1]).

Comparând datele pentru apă, alcool și eter din tabelele 15 și 16 vedem că presiunea internă a lichidului este aproximativ proporțională cu tensiunea lui superficială. Aceasta a fost indicat și de Laplace în anul 1807.

3. ENERGIA SUPERFICIALĂ

Să folosim schema noastră (fig. 50) pentru o altă deducție. Să presupunem că alături de latura AB, egală cu un cm se găsește o soluție de săpun, care umectează latura AB și sârma DE. Cu ajutorul forței F vom deplasa sârma DE contra acțiunii superficiale cu o distanță de h cm; atunci forța F va efectua un travaliu

$$A = Fh = 2 F_o h = 2 h \sigma$$

considerând $h = 1$, avem

$$A_o = 2 F_o = \sigma$$

adică tensiunea superficială este egală cu energia care trebue cheltuită pentru a obține o peliculă, care să ocupe suprafața de 1 cm².

---

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3 Aufl. 1923.

Scanned with OKEN Scanner

Mărimea $A_o = \sigma$ exprimă energia liberă a unității de suprafață. Dacă mărimea suprafeței este egală cu S, atunci energia superficială liberă a sistemului va fi egală cu:

$$A = S\sigma \tag{71}$$

Sistemele coloidale au o mare suprafață specifică S_0 (vezi tab. 14). De aici rezultă clar, că sistemele coloidale posedă o energie superficială cu atât mai mare, cu cât este mai mare gradul de dispersiune, care trebue să fie mai mic decât cel molecular (adică să existe o suprafață fizică de separație). Pentru dispersiunile, cuprinse între limitele dela 10^5 până la 10^7 energia superficială este egală cu $6 \cdot 10^5$ până la $6 \cdot 10^7$, ceeace pentru apă dă dela $4{,}2 \cdot 10^7$ până la $4{,}2 \cdot 10^9$ ergi, sau dela una până la 100 calorii pe cm cub de apă, adusă la un grad de dispersiune cuprins între limitele 10^5—10^7.

Energia totală a unității de suprafață este egală cu

$$E = \sigma + q \tag{72}$$

unde q este cantitatea de căldură absorbită de sistem. Pe baza legii a doua a termodinamicei

$$q = -T\frac{d\sigma}{dT}$$

de unde

$$E = \sigma - T\frac{d\sigma}{dT} \tag{73}$$

Energia liberă a sistemului, efectuând un travaliu, tinde să se micșoreze, ceeace devine posibil din cauza micșorării suprafeței S [vezi ecuația (71)].

4. INFLUENȚA TEMPERATURII

Valoarea tensiunii superficiale depinde liniar de temperatură, micșorându-se la creșterea temperaturii.

$$\sigma_t = \sigma_0 + \sigma_0 \gamma t \tag{74}$$

unde $\gamma = -\frac{d\sigma}{dt}$ este coeficientul de temperatură, care are semn negativ, și care păstrează însușirea unei constante la temperaturi depărtate de punctul critic și variază brusc în apropierea lui, mărimea σ scade în acest caz foarte repede la 0.

Scanned with OKEN Scanner

Se obţine o singură fază — faza gazoasă. In tab. 16 sunt date valorile lui γ.

In fig. 51 se vede dependenţa liniară a tensiunii superficiale σ de temperatură.

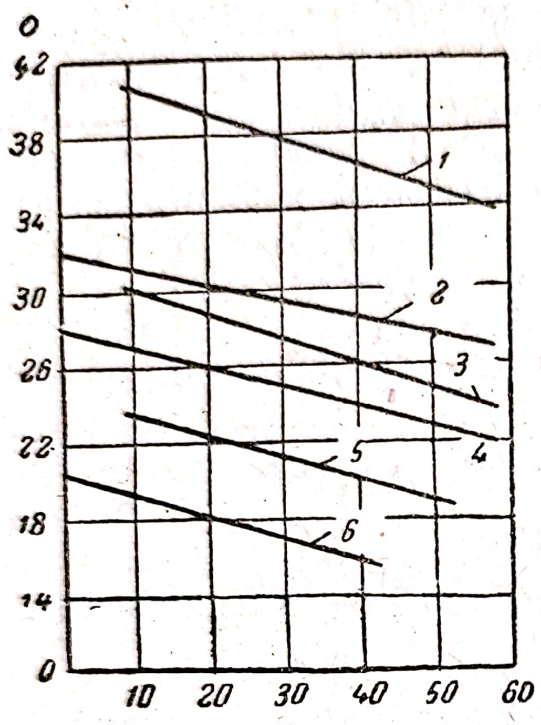


Fig. 51. — Relaţia între tensiunea superficială si temperatură.
1. bromura de etilenă; 2. parafină; 3. benzina; 4. capronat de etil; 5. heptan; 6. hexan.

Mărimea energiei superficiale totale (73) nu depinde de temperatură în acele intervale pentru care este valabilă formula (74).

Pentru lichidele compuse din molecule identice **(lichide neasociate),** valoarea constantă a tensiunii superficiale se stabileşte repede, îndată după formarea suprafeţei de separaţie. De ex., pentru benzen sunt suficiente 0,001 sec. Lucrurile stau altfel la lichidele asociate. In acest caz este necesar un oarecare interval de timp, pentru ca sistemul să ajungă în echilibru, cum s'a observat, de ex. la apă (tab. 17).

Deaceea se distinge tensiunea superficială **statică,** corespunzătoare stării de echilibru şi tensiunea superficială **dinamică,** obţinută într'un moment oarecare de timp, când sistemul n'a ajuns încă în stare de echilibru.

Tabela 17

Tensiunea superficială a apei la 16°

Timpul în secunde	σ în dyne/cm
0,0000	81,8
0,0007	80,0
0,0040	77,2
0,0080	74,6
∞	73,8

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 18

Relația între tensiunea superficială și structura moleculei

Denumirea acidului	Greutatea moleculară	σ în dyne/cm
formic	46,02	37,48
propionic	74,05	26,57
isovalerianic	102,08	25,64
isocapronic	116,10	25,97

Tensiunea superficială depinde de structura moleculei. Această dependență poate fi urmărită în seriile omoloage ale compușilor organici. In tab. 18 sunt dați ca exemplu câțiva acizi din seria grasă: se vede că la creșterea greutății moleculare, adică a radicalului hidrocarbonat, tensiunea superficială scade.

Relația între tensiunea superficială și structura moleculei a fost dată în anul 1921 de A. I. Bacinschi, iar în 1924 de fizicianul chimist Sugden [1]).

5. CURBURA SUPRAFEȚEI

Presiunea internă, îndreptată asupra moleculelor superficiale perpendicular pe suprafața lichidului, împiedică trecerea lor de pe suprafață în faza gazoasă: mărimea acestui impediment depinde de forma geometrică a suprafeței de separație: La o suprafață convexă forța de atracție este mai mare decât la una concavă. Aceasta se vede bine din fig. 52. Să presupunem că molecula **m** nu se găsește chiar la suprafață. Să ducem prin **m** un plan orizontal *MN*. Atunci, moleculele care se găsesc sub acest plan tind să atragă molecula spre interior, iar moleculele care se găsesc deasupra planului *MN* tind s'o împingă la suprafață. E clar că forța care împinge molecula la suprafață va fi cu atât mai mare cu cât este mai gros stratul care

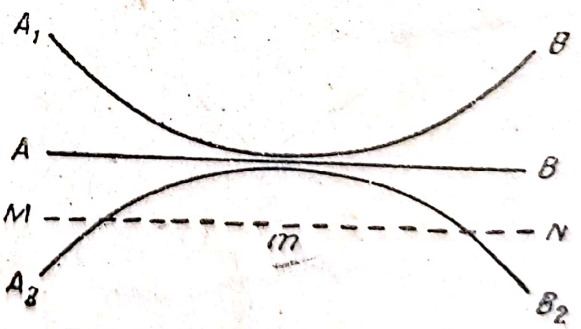


Fig. 52. — Influența meniscului asupra presiunii normale.

1) Sugden, J. Ch. Soc. 125, 1177 (1924). A. I. Cursanov Usp. chim. 2, 129 (1933)

se află deasupra ei. Se vede din figură, că deasupra moleculei se va găsi un strat mai subțire în cazul unei suprafețe concave $A_2 B_2$ și un strat mai gros, în cazul unei suprafețe convexe $A_1 B_1$. Probabil că presiunea normală este mai mare la suprafața concavă și mai mică la suprafața convexă, decât pe o suprafață plană. La cercetarea tuturor acestor cazuri trebue reținut că molecula m nu trebue să se găsească foarte aproape de suprafață, căci forțele de atracție intermoleculare acționează la distanțe foarte mici (nu mai mari de 5 m μ); moleculele care se vor găsi mai departe, nu vor schimba valoarea forței de atracție internă.

Pentru o suprafață sferică a lichidului, a fost dată de Laplace (1807) următoarea relație între presiunea internă Pi și tensiunea superficială:

$$Pi = K \pm 2\frac{\sigma}{R}, \qquad (75)$$

unde K este presiunea normală pe suprafața plană a lichidului și R — raza de curbură a suprafeței sferice a lichidului. Pentru o suprafață concavă raza de curbură este pozitivă:

$$P_i' = K + 2\frac{\sigma}{R}$$

iar pe suprafața convexă raza de curbură este negativă:

$$P_i'' = K - 2\frac{\sigma}{R}$$

Fig. 53. — Suprafața liberă a lichidului.

astfel $P_i' > P_0 > P_i''$

unde $P_0 = K$ la $R = \infty$ (adică la o suprafață plană).

Nu este greu de arătat ce formă trebue să aibă lichidul care se găsește numai sub acțiunea forțelor superficiale. Să presupunem că lichidul a ocupat o formă oarecare a suprafeței (fig. 53).

Atunci presiunea normală va fi mai mică la părțile concave ale suprafeței decât la cele convexe și din cauza presiunii neuniforme în diversele puncte, lichidul se va deplasa atât timp cât volumul nu va lua o formă geometrică, la care în fiecare punct al suprafeței se va aplica o forță constantă P, ceeace va

fi posibil când raza de curbură va fi constantă în toate direcțiile suprafeței (la sferă).

Când lichidul se găsește sub acțiunea forței gravitației, picăturile de lichid se turtesc cu atât mai tare, cu cât volumul lor va fi mai mare. Numai picăturile mici au formă sferică, căci în acest caz presiunea internă are preponderență față de forța de gravitație.

6. ECUAȚIA LUI THOMSON

Se poate găsi relația între curbura suprafeței și presiunea de vapori. Să presupunem că avem un lichid, limitat de o suprafață convexă și că pe această suprafață se află molecula **m** (fig. 54, dreapta). Partea haşurată a circumferinței de lângă moleculă, reprezintă sfera de acțiune a moleculelor lichidului de dedesubt asupra moleculei **m**. Este clar, că moleculele lichidului de dedesubt vor atrage molecula **m** mai puțin în cazul unei suprafețe

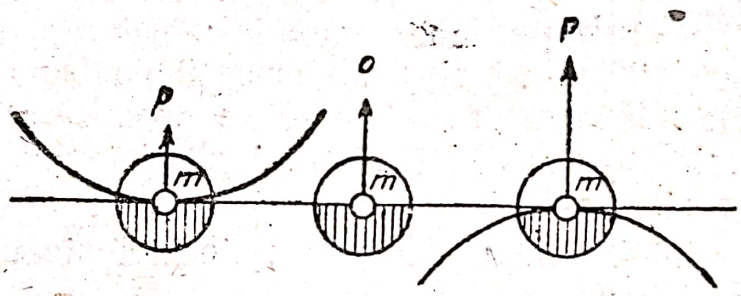


Fig. 54. — Relația între curbura suprafeței lichidului și tensiunea de vapori.

convexe, decât în cazul unei suprafețe concave (fig. 54, stânga) și că deci smulgerea moleculei (evaporarea) de pe suprafața convexă va fi mai ușoară decât de pe o suprafață plană sau concavă.

Astfel, la una și aceeași temperatură, presiunea de vapori a lichidului se prezintă în ordinea următoare:

$$p_{convex} > p_{plan} > p_{concav}$$

Prin aceasta se explică trecerea picăturilor mici în picături mari la distilarea isotermică.

Thomson [1]) a dat o formulă, care leagă tensiunea superficială σ de presiunea de vapori p a lichidului pe o suprafață de lichid cu diferite raze de curbură. Pentru cazul a două picături

---

1) W. Thomson, Phil. Mag. (4), 42, 448 (1871). Pentru deducerea formulei (76) vezi de ex. H. Freundlich, Kapillarchemie 1,54 4 Aufl. 1930.

ale unui aceluiaș lichid, care se găsesc la aceeași temperatură s'a găsit următoarea ecuație:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{2\sigma}{\delta}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right), \qquad (76)$$

unde M este greutatea moleculară a vaporilor; δ — densitatea lichidului. Expresia este pozitivă, când $r_2 < r_1$; atunci $p_2 > p_1$. adică picăturile mai mici (r_2) au o presiune mai mare. Dacă avem un sistem polidispers, atunci în sistem va începe distilarea isotermică, al cărei rezultat va fi dispariția picăturilor mici și formarea unui mic număr de picături mari.

O variație apreciabilă a presiunii de vapori se poate observa numai la picăturile foarte mici. Astfel, la picăturile de apă cu raze de 10^{-4} cm diferența este aproape imperceptibilă. Presiunea de vapori crește cu 10% la o rază a picăturii de 10^{-6} cm; la $r = 10^{-7}$ cm presiunea crește de două ori în comparație cu presiunea pe suprafața plană. De aici se vede, că la un grad de dispersiune coloidal ($10^6 - 10^7$) presiunea vaporilor saturați este mult mai mare, ceeace trebue să aibă importanță pentru aerosolurile de tipul ceților. In acestea trebue să se producă, din cauza distilării isotermice, o variație a dispersiunii sistemului și anume o micșorare a ei.

Ecuația lui Thomson nu este aplicabilă picăturilor cu rază mai mică de 10^{-7} cm.

Gazul (deasemenea și vaporii) conținut în bula de gaz care se găsește în lichid este supus nu numai presiunii lichidului și presiunii atmosferice care-l înconjoară, dar și tensiunii superficiale, egală, conform ecuației lui Laplace cu $\frac{2\sigma}{R}$. Astfel, pentru formarea la fierbere a unei bule de vapori cu raza R, este indispensabil ca presiunea lor să nu fie mai mică de $\frac{2\sigma}{R}$ + presiunea exterioară H + presiunea hidrostatică h, sub care se află bula; deci presiunea vaporilor în bulă va fi egală cu:

$$H + h + \frac{2\sigma}{R}$$

De aici se vede, că la $H = 1$ atm (neglijând mărimea h, care e foarte mică) apa va fierbe nu la 100°, ci ceva mai sus. Astfel, dacă la fierbere se formează bule cu raze de 10^{-4} cm,

presiunea $\frac{2\sigma}{R}$ va fi egală cu 1,4 atm; dacă am adăuga la aceasta presiunea exterioară de 1 atm., fierberea în bulă ar trebui să se producă la presiunea de 2,4 atm., adică la 126°. Fierbând la 126° apa formează aproape instantaneu o mare cantitate de vapori, care pot face ca apa să se reverse din vas. Acest fenomen se observă de oricine în laborator; chimistul se luptă cu el, introducând în lichid capilare sudate la un capăt. Acest fenomen este foarte periculos pentru cazanele cu aburi. Introducerea corpurilor poroase cu aer închis în pori anihilează supraîncălzirea, aerul dând bule în care formarea vaporilor de lichid (fierberea) se face ușor. Lichidul care se găsește în capilar are o tensiune de vapori echilibrată — deasupra suprafeței concave (apă în capilar de sticlă) ceva mai mică, iar deasupra suprafeței concave ceva mai mare decât deasupra unei suprafețe plane. Relația între tensiunea de vapori și raza capilarului se determină prin cunoscuta ecuație a lui Thomson.

Există sisteme disperse care se compun dintr'o masă de capilare; de ex.—rocele, turba, materialele poroase de construcție. In asemenea sisteme poroase, care conțin lichid, se produce distilarea isotermică, la care lichidul (apa), care udă corpul poros va distila dela meniscurile cu raze mai mari pe meniscuri cu raze mai mici, din care cauză se va produce transmutarea lichidului (apei) în sistemul dispers poros. Este clar că o asemenea transmutare este posibilă numai cu condiția ca meniscurile să fie prezente în însuși interiorul sistemului.

7. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ LA LIMITA INTRE DOUĂ LICHIDE

Am cercetat mai sus cazul tensiunii superficiale la limita lichid- gaz. Un fenomen analog are loc și la limita între două lichide nemiscibile; el se complică întrucâtva prin faptul că, în acest caz avem de-a-face nu cu lichide pure, ci cu soluțiile saturate ale primului lichid în al doilea și invers.

Tensiunea superficială la limita lichid-lichid nu se stabilește deodată, pentru motivul că la început trebue să se formeze două soluții de lichide, saturate unul cu celălalt și abia după aceea se va stabili tensiunea superficială statică. Cunoscând tensiunea superficială a celor două soluții saturate se poate calcula tensiunea

superficială la limita între două faze lichide după regula dată de Antonov [1]), care se exprimă prin ecuaţia:

$$\sigma_{AB} = \sigma_A - \sigma_B , \qquad (77)$$

unde σ_A este tensiunea superficială a soluţiei lichidului A saturată cu lichid B, σ_B — tensiunea superficială a soluţiei saturate de lichid B cu lichidul A.

Datele indicate în tab. 19 arată cât de bine corespunde ecuaţia lui Antonov cu realitatea.

Tabela 19

Tensiunea superficială la limita între două faze lichide

Fazele lichide	t în °C	σ_A	σ_B	σ_{AB}	
				calculat	observat
apă—benzen	19	63,2	28,8	34,4	34,4
apă—cloroform	18	59,8	26,4	33,4	33,3
apă—eter	18	28,1	17,5	10,6	10,6
apă—anilină	26	46,4	42,2	4,2	4,3

La urcarea temperaturii, mărimea σ_{AB} scade, iar la temperatura critică de disolvare a lichidelor unul într'altul, devine egală cu zero. Variaţia tensiunii superficiale cu temperatura, la temperaturi îndepărtate de punctul critic, se supune aceleiaşi relaţii liniare, ca şi variaţia tensiunii superficiale la limita lichid-gaz [formula (74)].

La limita lichid-lichid sunt valabile aceleaşi legi. Presiunea normală depinde de curbura suprafeţei, din care cauză lichidul, care nu se găseşte sub influenţa unei forţe exterioare orientate, de ex. forţa gravitaţiei, ia forma unei sfere. Nu este greu de obţinut sfere destul de mari de anilină (cu diametrul de 2—3 cm) turnând anilină într'o soluţie apoasă de sare de aceeaşi greutate specifică.

Soluţiilor li se pot aplica legile gazelor. Deaceea picăturilor din faza lichidă li se poate aplica ecuaţia (76); unde mărimile p vor fi presiunile osmotice ale soluţiilor saturate asupra picături-

1) G. Antonov, J. Chim. phys. 5, 372 (1907).

lor cu raze r_1 și r_2 în mediul lichid. Cum însă presiunea osmotică este proporțională cu concentrația corpului disolvat, ecuația (76) se poate scrie pentru limita lichid-lichid sub forma următoare:

$$\frac{RT}{M} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1} = \frac{2\sigma}{\delta}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right), \qquad (78)$$

unde c_1=solubilitatea (concentrația) picăturilor de rază r_2, *iar* c_2 — solubilitatea picăturilor de rază r_2.

8. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ LA LIMITA UNUI CORP SOLID

Tensiunea superficială are loc și la limita între faza solidă și faza gazoasă sau lichidă. Totuși, analogia cu suprafața lichidului se obține numai în cazul unui solid amorf, căci în multe cazuri starea amorfă poate fi considerată ca fiind starea unui lichid în suprarăcire. Corpurile solide se caracterizează printr'o structură cristalină, care introduce o mare complicație în noțiunea de tensiune superficială la limita fazei solide. In acest caz trebue avut în vedere faptul că tensiunea superficială a diferitelor fețe ale cristalului este diferită, în timp ce picătura de lichid constă din molecule. Cristalul în nodurile rețelei cristaline poate fi compus din atomi (ioni) sau radicali.

Ca o urmare a prezenței forțelor rețelei cristaline, cristalul care se găsește în echilibru nu are forma unei sfere, ci a unui poliedru.

Poliedrul cristalin are o formă echilibrată, în cazul când suma energiilor superficiale a tuturor fețelor este minimă:

$$\Sigma S\sigma = \min.$$

Deducția care se poate trage din egalitatea dată este următoarea: la o creștere liberă a cristalului, cel mai bine se desvoltă fețele, care au o tensiune superficială minimă. (principiul **Gibbs-Curie** [1]).

Inafară de semnele distinctive indicate, care caracterizează tensiunea superficială, cristalele au și însușiri comune cu însușirile suprafețelor lichide. Una din însușirile analoage cu ale lichidelor este dependența tensiunii de vapori de mărimea cristalelor; astfel ecuația (76) se poate aplica și la sublimarea isotermică a prafurilor fine de ex. a mentolului, salolului ș.a. [2]). A

---

1) G. V. Vulf, Cristalele, formarea aspectul și structura, 30-36 M. 1917.
2) P. Pavlov, Z. Phys. Ch. 68, 316 (1910): vezi răspunsul lui Meissner Z. anorg Ch. 110, 169 (1920).

Scanned with OKEN Scanner

fost deasemenea observată coborîrea temperaturii de topire a pulberilor fine (Küster, Pavlov,[1]) în fine Ostwald[2]) și Hulett[3]), folosind formula (78) și cercetând solubilitatea pulberilor fine în comparație cu solubilitatea obișnuită a cristalelor mari a determinat tensiunea superficială a gipsului și a sulfatului de bariu. Mai târziu, experiențele au fost repetate [4]) și complectate [5]), au fost introduse anumite rectificări și calcule și observațiile anterioare s'au confirmat.

Corpurile sub formă de pulberi, cu grăunții având dimensiuni de zecimi de microni, posedă o solubilitate mult mărită. Folosind ecuația (78), se poate calcula tensiunea superficială a corpurilor solide. In tab. 20 sunt indicate datele luate din lucrările autorilor mai sus citați.

Solubilitatea diferită a particulelor sistemelor polidisperse are mare importanță. Din cauza solubilității inegale a particulelor, sistemul polidispers nu este în echilibru. Echilibrul va interveni numai atunci când sistemul polidispers va trece într'unul mai monodispers, ale cărui particule vor avea aceeași solubilitate și care fenomen va fi însoțit de dispariția particulelor mici.

Tabela 20

Dependența solubilității și tensiunii superficiale de mărimea particulei

Sărurile	Parâmetrul transversal al particulei în μ	Creșterea solubilității în %	σ în dyne /cm	*t* în °C
PbI_2	0,4	2	130	30
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	0,2—0,5	4—12	370	30
Ag_2CrO_4	0,3	10	575	26
$SrSO_4$	0,25	26	1400	30
$BaSO_4$	0,7	80	1250	25

1) P. Pavlov, Z. phys. Ch. 65, 1,545 (1900); 74, 562 (1910).
2) W. Ostwald, Z. phys. Ch. 34, 503 (1900).
3) G. Hulett, Z. phys. Ch. 37, 385 (1901); 47, 357 (1904); J. Alexander, Colloid Chemistry 1, 637, N. Y. 1926.
4) W. Jones, Z. Phys. Ch. 82, 448 (1913).
5) M. R. Dundon, J. Am. Ch. Soc. 45, 2479—2658 (1923). G. Glastone, J. Ch. Soc. London, 119/1689 (1922).

Scanned with OKEN Scanner

Prin marea solubilitate a particulelor puternic disperse se explică o serie de fenomene, ca de ex. solubilitatea considerabilă în acid clorhidric a oxizilor Al_2O_3, ZrO_2, ThO_2, obţineţi în acelaş mod, la o mărunţire până la 1μ şi complecta insolubilitate a bucăţilor mari [1]), apoi — recristalizarea pulberilor fine expuse în aer umed [2]).

9. METODELE DE DETERMINARE A TENSIUNII SUPERFICIALE

In prezent, valoarea tensiunii superficiale se determină cel mai des prin următoarele metode:

a) ascensiune în capilare;
b) cântărirea picăturilor;
c) metoda cu „cadru“;
d) presiunea maximă a bulei de gaz.

Dăm mai jos descrierea acestor metode.

Metoda ascensiunii în capilare este bazată pe bine cunoscuta proprietate a lichidului, care udă complect pereţii capilarului de rază r, de a se ridica sub acţiunea forţei (fig. 55)

$$f = 2\pi r\sigma$$

şi de a trage după sine o coloană h de lichid, de densitate δ, a cărei greutate este egală (în dyne) cu

$$f_1 = \pi r^2 h \delta g$$

unde g este acceleraţia gravitaţiei care trebue introdusă pentru a exprima forţa f_1 în dyne, ca şi forţa f. Când f va fi egal cu f_1 sistemul va fi în echilibru şi vom avea

$$\sigma = \frac{rg}{2} h\delta$$

de unde, cunoscând r, g, δ şi măsurând h putem determina mărimea σ.

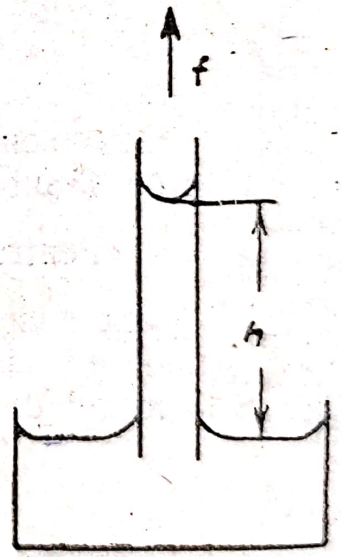


Fig. 55.- Schema ascensiunii capilare a lichidului.

Ecuaţia indicată se poate aplica lichidelor care udă complect pereţii capilarului; în celelalte cazuri trebue ţinut seama de un-

1) Pradzus, Z. phys. Ch. 92, 227 (1917).
2) S. G. Lipsett, F. Johnson a. O. Maass. J. Am. Ch. Soc. 49, 925, 1940 (1927).

ghiul de umectare, lucru despre care se va vorbi mai târziu. Prin această metodă se determină tensiunea superficială statică.

Metoda cântăririi picăturii care se desprinde se aplică foarte des; ea este bazată pe următorul fapt: dacă printr'un **stalagmometru** (o pipetă, care are un tub capilar, 1, cu un capăt şlefuit 2, fig. 56) se trece un lichid, atunci acesta, scurgându-se, formează picături, care atingând greutatea limită R, se vor desprinde. Greutatea picăturii care se desprinde poate fi considerată cu destulă exactitate proporţională cu σ adică:

$$P = K\sigma$$

Fig. 56. Stalagmometrul.
1. Tub capilar.
2. Capăt şlefuit

Volumul v al lichidului în pipetă este cunoscut. Dacă se numără picăturile n, formate din acest volum atunci

$$P = \frac{v\delta}{n} g$$

sau

$$K\sigma = \frac{v\delta}{n} g$$

de unde

$$\sigma = \frac{v\delta}{n} \cdot \frac{g}{K}$$

O asemenea pipetă — stalagmometrul — a fost construită de Traube.

Pentru a elimina coeficientul $\frac{g}{K}$ stalagmometrul se umple cu un lichid cu tensiune superficială cunoscută σ_0, de ex. cu apă (vezi tab. 21), benzen şi se determină numărul de picături n_0 atunci

$$\sigma_0 = \frac{v\,\delta_0}{n_0} \cdot \frac{g}{K} \qquad (81)$$

Impărţind ecuaţiile (80) la (81) vom avea:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{n_0}{n} \cdot \frac{\delta}{\delta_0}$$

sau

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n} \cdot \frac{\delta}{\delta_0} \qquad (82)$$

Metoda cu „cadru" a fost introdusă în practică de Dunouy [1]). Un inel de platină suspendat se pune în contact cu suprafaţa lichidului (fig. 57). Forţa f, care trebue aplicată firului pentru a desprinde inelul de lichid este egală cu σ înmulţit cu l — lungimea peliculei cu două feţe, lipită de inel şi care se desprinde odată cu el, adică :

$$f = 2\,l\,\sigma$$

Lungimea peliculei este egală cu lungimea sârmei inelului (în cm); forţa f se exprimă în dyne.

Prin metoda lui Dunouy a fost determinată tensiunea superficială a multor substanţe.

Metoda presiunii maxime a bulelor a fost elaborată de P. A. Rebinder [2]). Metoda este bazată pe principiul ecuaţiei lui Cantor [3]).

$$\sigma = \frac{rp}{2} \qquad (83)$$

unde r este raza capilarului, p = presiunea maximă în dyne pe cm^2 la care se sparge bula de aer în lichidul care se studiază.

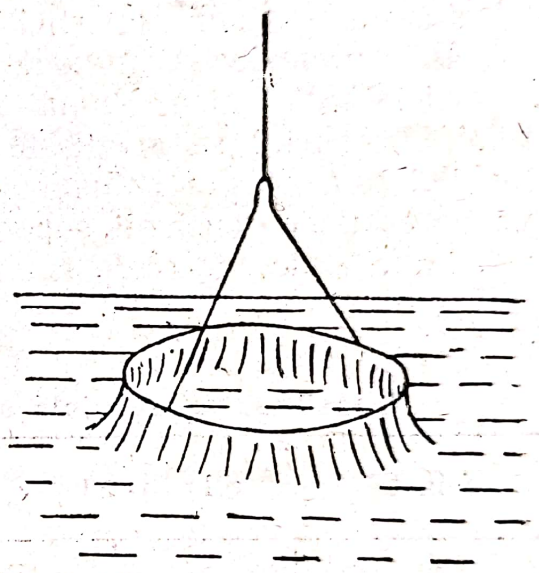


Fig. 57. Ruperea inelului

Dacă se ia un lichid cu σ_0 cunoscut (vezi tab. 21) şi se determină presiunea p_0, folosind acelaş capilar, vom obţine :

$$\sigma_0 = \frac{rp_0}{2} \qquad (84)$$

împărţind ecuaţia (83), la (84) vom avea :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{p}{p_0}$$

---

1) H. Holmes, Ghid de laborator pentru lucrări de chimie coloidală (traducere) M. 1936.

2) S. A. Voznesenschi şi P. A. Rebinder, Ghid pentru lucrări de laborator de chimie fizică, 303 (1928).

3) M. Cantor, Ann. Phys. 47, 399 (1892).

Scanned with OKEN Scanner

sau

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{p}{p_0} \tag{85}$$

Astfel, măsurând p și p_0 în înălțimile coloanelor de lichid în manometru și cunoscând σ_0 putem găsi σ.

In loc de aer, se poate sufla în lichid prin capilar picături dintr'un alt lichid și, măsurând presiunea, se poate determina tensiunea superficială la limita lichid — lichid, ceeace este poate important de știut, de exemplu la studiul stabilității unei emulsii.

In acelaș mod se poate folosi și stalagmometrul pentru determinarea tensiunii superficiale la limita lichid-lichid.

Prin ultimele trei metode se determină, în general, tensiunea superficială dinamică. Numai în acele cazuri când echilibrul stratului superficial se stabilește repede, iar detașarea picăturii, inelului sau spargerea bulei se produce încet, valoarea obținută va corespunde tensiunii superficiale statice.

Inafară de metodele enumerate mai există și multe altele.

Tabela 21

Tensiunea superficială a apei la diferite temperaturi

t în C°	σ în dyne/cm	t în C°	σ în dyne/cm
—5	76,42 ± 0,30	20	72,75 ± 0,05
±0	75,64 ± 0,20	25	71,97 ± 0,05
5	74,92 ± 0,10	30	71,18 ± 0,05
10	74,22 ± 0,05	60	66,18 ± 0,05
15	73,49 ± 0,05	90	60,75 ± 0,20
18	73,05 ± 0,05	100	58,85 ± 0,20

Tabela 21 conține valorile σ pentru apă, necesare la folosirea formulelor (82) și (85).

Scanned with OKEN Scanner

XII. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ ŞI ENERGIA SUPERFICIALĂ A SOLUŢIILOR. ADSORBŢIA

In capitolul precedent s'au cercetat fenomenele superficiale care se petrec la suprafaţa de separaţie a substanţelor pure, individuale. In realitate, mediile de dispersiune sunt deobicei soluţii de electroliţi, de neelectroliţi, sau soluţii de ambele categorii. Prezenţa corpurilor disolvate îngreunează considerabil fenomenul la suprafaţa de separaţie între faze. Capitolul de faţă este dedicat cercetării unor asemenea sisteme.

1. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Dacă în locul unui lichid pur avem o soluţie, în acest caz, la suprafaţa de separaţie apare o tensiune superficială σ, care va depinde nu numai de caracterul lichidului luat, ci şi de caracterul şi concentraţia c a substanţei disolvate. Expresia pentru energia liberă va fi analoagă cu (71):

$$A = S\sigma$$

Pentru un lichid pur anumit, mărimea A putea să varieze numai în funcţie de variaţia mărimii S, La soluţii, energia A variază şi în funcţie de concentraţia substanţei disolvate. In acest caz pot exista trei posibilităţi:

1) Pe măsura creşterii concentraţiei substanţei disolvate, tensiunea superficială se micşorează.

$$-\frac{d\sigma}{dc} > 0$$

2) Pe măsura micşorării concentraţiei substanţei disolvate, tensiunea superficială se măreşte.

$$-\frac{d\sigma}{dc} < 0$$

3) Substanţa disolvată nu schimbă tensiunea superficială:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = 0$$

Să cercetăm fenomenele legate de variația tensiunii superficiale. Variația tensiunii superficiale se produce din cauza acumulării substanței disolvate în stratul superficial, putându-se observa că această cantitate de substanță din stratul superficial nu este egală cu cantitatea de substanță într'un strat de soluție de aceeași grosime. Un asemenea fenomen se numește **adsorbție.**

Adsorbția poate fi **pozitivă** sau **negativă,** în funcție de faptul dacă în stratul superficial se produce o mărire sau o micșorare a cantității de substanță. Cantitatea de substanță adsorbită se determină după excesul de substanță în stratul superficial, raportat la 1 cm² de suprafață și se notează cu litera Q. Este evident, că la o adsorbție pozitivă $Q > 0$ iar la una negativă $Q < 0$.

După cum se știe din termodinamică, energia liberă $A = S\sigma$ trebue să se micșoreze în cazul unui proces isotermic ceeace la o valoare constantă a suprafeței S trebue să ducă la o micșorare a valorii σ, iar aceasta este posibil la creșterea concentrației substanței disolvate. In consecință $-\frac{d\sigma}{dc} > 0$, ceeace duce la acumularea substanței în pelicula superficială, adică suntem în cazul unei adsorbții pozitive $Q > 0$. Dacă n'ar exista procesul de difuziune, substanța disolvată ar ocupa în întregime pelicula superficială și ar da o tensiune superficială minimă. Totuși, în soluții acționează forțele de difuziune, care tind să creeze o concentrație uniformă în întreaga masă a soluției. Aceste două procese duc, când temperatura este constantă, la **isoterma de adsorbție.**

Prima concluzie care se poate trage din cele expuse este următoarea: substanțele care se adsorb pozitiv, au o valoare mai mică a tensiunii superficiale decât solventul.

Substanțele care coboară tensiunea superficială, produc această acțiune chiar la o concentrație mică și se numesc **tensioactive;** pentru ele are loc următoarea condiție:

$$Q > 0$$

și

$$-\frac{d\sigma}{dc} > 0$$

Pentru apă, care este un solvent cu tensiune superficială mare, foarte multe substanțe vor fi tensioactive, căci valoarea tensiunii lor superficiale este mai mică, decât a apei (vezi tab. 16 și 18 la pag. 126 și 129). Deaceea, pentru apă, luată ca solvent, vor fi tensioactive foarte multe substanțe organice ca alcoolii, acizii ș. a.

In tabela 22 sunt date exemple de variație a tensiunii superficiale a apei în funcție de disolvarea unei substanțe tensioactive.

Scanned with OKEN Scanner

Tabela 22

Tensiunea superficială a apei în funcţie de prezenţa substanţelor tensioactive

Soluţiile	σ în dyne/cm	Soluţiile	σ în dyne/cm
acetamida	71,1	alcool propilic	63,3
acid malic	70,8	propil-amino	62,4
acid formic	70,1	acid butiric	55,1
acid acetic	68,9	acid isobutiric	54,1
acetona	66,6	acid isovalerianic . .	43,1
acid propionic	64,4		

Observaţie. Tensiunea superficială a apei $\sigma = 71{,}6$; $t = 15^0$; concentraţia substanţei în soluţie 0,125 moli (după Landoldt—Börnstein, 1927).

În fig. 58 este dată o serie de isoterme $\sigma = f(c)$ ale soluţiilor apoase de substanţe tensioactive. La cercetarea curbelor se vede că diferite substanţe schimbă diferit tensiunea superficială a soluţiei la creşterea concentraţiei lor. Cu cât substanţa este mai tensioactivă, cu atât mai brusc coboară isoterma.

B. Şişcovchi [1]) a găsit empiric relaţia între tensiunea superficială σ_0 a solventului, tensiunea superficială σ a soluţiei şi concentraţia ei c, sub forma următoarei ecuaţii:

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right) \qquad (86)$$

sau

$$\frac{\sigma}{\sigma^0} = 1 - B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right)$$

unde A şi B sunt constante.

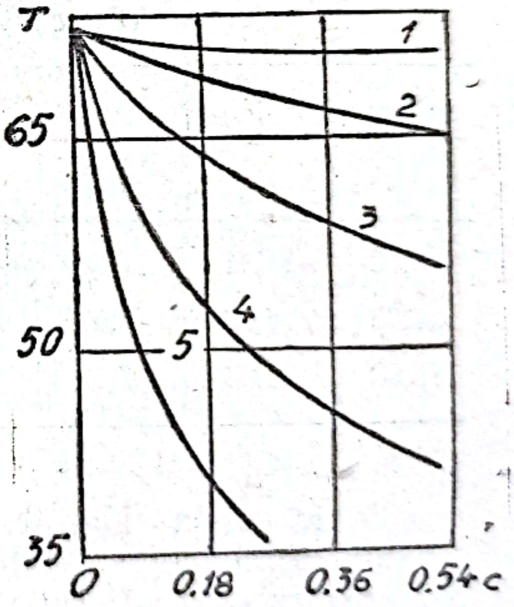


Fig. 58. Isoterme'e $p = f(c)$ ale soluţiilor apoase de substanţe tensioactive (acizi).
1. Acid formic; 2. acid acetic; 3. acid propionic; 4. acid butiric; 5. acid isovalerianic.

1) B. Şişcovschi, Z. phys. Ch. 64, 385 (1908).

In cazul când substanţa disolvată măreşte tensiunea superficială, energia A trebue să crească ; deaceea procesul acumulării substanţei în stratul superficial nu va avea loc dela sine şi va fi necesară prezenţa forţelor de difuziune, pentru ca în stratul superficial să treacă o cantitate oarecare de substanţă, care este probabil mai mică, decât cea din straturile interioare. In acest caz avem adsorbţie negativă, pentru care

$$Q<0 \text{ şi } -\frac{d\sigma}{dc}<0$$

Ca exemple de substanţe care dau la suprafaţa apei adsorbţie negativă vom cita multe săruri anorganice.

In tab. 23 sunt indicate date care caracterizează variaţia tensiunii superficiale a apei la disolvarea sărurilor anorganice.

Tabela 23

Influenţa sărurilor anorganice asupra σ apei
(Concentraţia sărurilor în %)

$NaCl$ (t=18°)		H_2SO_4 (t=18°)		Na_2SO_4 (t=18°)		Na_2CO_3 (t=18°)	
%	σ	%	σ	%	σ	%	σ
0,00	72,41	0,00	72,82	0,00	72,47	0,00	74,12
7,65	74,80	6,57	72,88	4,91	73,79	6,60	76,52
13,68	76,93	12,70	73,48	12,73	75,52	10,50	76,98

Poate exista şi al treilea caz, când substanţa disolvată nu schimbă tensiunea superficială. In acest caz, energia A nu ia parte la proces, adsorbţia lipseşte şi avem :

$$Q=0 \quad \text{şi} \quad \frac{d\sigma}{dc}=0$$

Un exemplu de substanţă care influenţează foarte puţin asupra variaţiei tensiunii superficiale este zahărul, ceeace se vede din datele indicate în tab. 24.

Scanned with OKEN Scanner

In cazul unui solvent cu o valoare mică pentru σ, majoritatea substanţelor, care se dizolvă în el, vor mări tensiunea lui specifică, adică vor fi superficial inactive, sau se vor adsorbi negativ; în apă, aceste substanţe au fost superficial active şi s'au adsorbit pozitiv.

Tabela 24

Tensiunea superficială a soluţiilor de zahăr (temperatura 18°)

Conţinutul de zahăr în soluţie (în %)	σ în dyne/cm.
0,00	72,28
8,71	72,76
10,73	73,13
23,63	73,47

2. ISOTERMA LUI GIBBS

Fizicianul-chimist american Gibbs (1876) a dat pentru isoterma de adsorbţie [1]) următoarea ecuaţie:

$$Q = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc}, \qquad (87)$$

unde c este concentraţia substanţei în moli, $R = 8.313.10^7$ ergi (constanta gazelor) şi T — temperatura absolută, la care decurge procesul.

Ecuaţia dată determină starea de echilibru a sistemului, care se stabileşte după un timp oarecare, măsurat deobicei în fracţiuni de secundă. In unele cazuri, în prezenţa compuşilor macromoleculari (de ex. a săpunului) stabilirea echilibrului ţine câteva ore.

Din ecuaţia lui Gibbs se vede că procesul de adsorbţie depinde în primul rând de mărimea $\frac{d\sigma}{dc}$, care este măsura pentru capacitatea substanţei de a micşora energia superficială liberă.

Rebinder [2]) a propus ca această mărime să fie notată cu G în onoarea lui Gibbs şi să fie denumită **activitate superficială.**

Ecuaţia dată a adsorbţiei este aplicabilă numai cazurilor ideale şi soluţiilor diluate. In cazul când soluţiilor nu li se pot aplica ecuaţiile gazelor perfecte (soluţii concentrate) concentraţia c trebue înlocuită cu activitatea a a moleculelor disolvate [3]).

---

1) Deducerea formulei lui Gibbs vezi E. C. Raydil, Chimia fenomenelor superficiale (trad.) 43, M.—L. 1936.

2) R. A. Rebinder, J. R. F. H. O. 56, 530 (1925).

3) G. Lewis şi M. Rendall, Termodinamica chimică (trad.) L. 1936.

Intre activitate și concentrația obișnuită există relația:

$$a = cf,$$

unde a este activitatea și f — coeficientul de activitate, care variază cu concentrația c.

Pentru soluțiile diluate, care se supun legilor gazelor perfecte:

$$a = c \text{ și } f = 1$$

La aplicarea ecuației lui Gibbs trebue avut întotdeauna în vedere că ea dă dependența adsorbției de activitatea, iar nu de concentrația moleculelor.

Pentru a putea folosi ecuația (87) pentru calcularea valorii G, trebue să cunoaștem concentrația și micșorarea tensiunii superficiale $\Delta\sigma$ la o mărire a concentrației soluției cu Δc. Atunci, egalând

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{d\sigma}{dc} = G$$

și cunoscând pe c, putem determina Q în moli. Determinarea valorii activității superficiale se poate face grafic, după următoarea metodă:

Se determină valorile σ pentru diferite concentrații. Se introduc aceste valori în diagramă și se obține o curbă (fig. 59). In punctele curbei $\sigma = f(c)$, corespunzătoare concentrațiilor $c_1\ c_2\ c_3 \ldots$ se duc tangente care formează cu axa absciselor unghiurile $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3 \ldots$

Nu este greu de a determina acum

$$G = \frac{d\sigma}{dc} = \operatorname{tg}\varphi,$$

Valorile $G_1, G_2, G_3 \ldots$ corespunzătoare concentrațiilor $c_1, c_2, c_3 \ldots$ se înmulțesc cu $-\frac{c_1}{RT}, -\frac{c_2}{RT}$ și se obțin valorile $Q_1, Q_2, Q_3 \ldots$ Introducând în diagramă $Q = f(c)$ vom obține curba isotermei de adsorbție a lui Gibbs (vezi fig. 59).

Isoterma de adsorbție posedă următoarea însușire: la concentrații mari Q ia o valoare limită Q_∞ și aceasta arată, că începând dela o concentrație oarecare nu se mai observă o mă-

rire ulterioară a adsorbției, ci se produce **saturația limită** a suprafeței adsorbante. In acest timp $\frac{d\sigma}{dc} = 0$. Să prezentăm ecuația (87) sub forma:

$$Q\frac{dc}{c} = -\frac{d\sigma}{RT}.$$

sau

$$Q\,d\ln c = -\frac{d\sigma}{RT}$$

de unde

$$Q = -\frac{1}{RT}\cdot\frac{d\sigma}{d\ln c} \qquad (88)$$

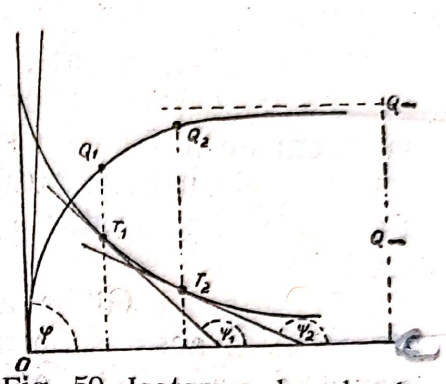


Fig. 59. Isoterma de adsorbție a lui Gibbs $Q = f(c)$.

Ecuația obținută arată că felul în care se exprimă mărimea nu are importanță pentru Q, care este întotdeauna exprimat în molecule-gram, dacă R se raportă la molecula-gram. Modul în care este exprimată concentrația soluției date este astfel complect indiferent. De aici rezultă concluzia: având o concentrație necunoscută, se poate determina isoterma de adsorbție a substanței luate.

Să scriem ecuația lui Gibbs sub forma:

$$Q = -\frac{n\,\Delta c}{RT}\cdot\frac{\Delta\sigma}{\Delta c}$$

unde

$$n\,\Delta c = c$$

de unde

$$Q = -\frac{n}{RT}\cdot\Delta\sigma \qquad (89)$$

BIBLIOTECA ARLUS Filiala Iași

Să presupunem că avem de cercetat o soluție de concentrație necunoscută; trebue găsită isoterma de adsorbție a substanței disolvate. Luăm 1 cm³ din această soluție și îi adăugăm 9 cm³ apă, apoi luăm 2 cm³ de soluție și îi adăugăm la 8 cm³ apă, 3 cm³ — 7 cm³, 4 cm³ — 6 cm³ ș.a.m.d. Vom obține 10 soluții diferite, la care concentrațiile variază cu Δc; determinăm acum tensiunile lor superficiale. Obținem un șir de valori

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3, \ldots$ Făcând scăderile $\sigma_1 - \sigma_2$, $\sigma_2 - \sigma_3, \ldots$ găsim $\Delta\sigma$. In cazul nostru $n = 10$. Astfel, n este cunoscut, $\Delta\sigma$ este deasemenea cunoscut din experienţă; de aici, folosind ecuaţia (89), determinăm mărimea Q în moli. Determinări după formula (89) au fost făcute de N. Beni [1]) asupra sucului de difuziune obţinut din sfecla de zahăr uscată.

La rezolvarea problemelor practice se întâmplă foarte des să avem de a face cu soluţiile unor substanţe necunoscute şi de concentraţie necunoscută. Prin metoda noastră este uşor de studiat adsorbţia acestor substanţe, folosind formula (89) transformată.

Ecuaţia lui Gibbs a fost supusă unui control experimental direct [2]). In acest scop s'a suflat încet aer printr'o soluţie. Fenomenul de adsorbţie exista la suprafaţa fiecărei bule formate, substanţa adsorbită în acest fel era transportată de bulă în partea de sus a aparatului, ceeace avea ca rezultat o mărire a concentraţiei în acest loc. Măsurând diametrul bulelor şi numărul lor, se calcula suprafaţa, iar după creşterea concentraţiei soluţiei în partea superioară a aparatului se determina cantitatea de substanţă adsorbită pe suprafaţa bulelor, de unde se calcula valoarea Q.

Activitatea superficială creşte mult în seriile omoloage ale compuşilor organici, ceeace se vede din tabela 25, unde sunt date valorile lui G.

Tabela 25

Activitatea superficială în serie omoloagă a acizilor graşi

Acizii	Formula	G	$\frac{\Delta\sigma_n + 1}{\Delta\sigma_n}$	B	A
propionic	C_2H_5COOH	85	3,41	0,132	0,1120
n butiric	C_3H_7COOH	290	3,41	0,179	0,0510
n valerianic	C_4H_9COOH	890	3,07	0,179	0,0146
n capronic	$C_5H_{11}COOH$	2400	2,70	0,179	0,0143
n oenantic	$C_8H_{13}COOH$	7600	3,10	0,258	0,0018

1) A. Dumanschi şi N. E. Beni. Zap. sah. prom. Chiev, 13, Nr. 1, 79 (1931).

2) F. G. Donnan a. Backer, Proc. Roy. Soc. L [A], 85, 557 (1911).

Dacă s'ar calcula acum creşterea activităţii la doi omologi vecini -- ai primului, conţinând n atomi de carbon şi ai celui de al doilea, conţinând $n + 1$ atomi de carbon, determinându-se adică valoarea $\frac{G_{n+1}}{G_n}$, egală cu $\frac{\Delta\sigma_{n+1}}{\Delta\sigma_n}$ s'ar obţine valori care diferă puţin una de alta şi care sunt egale în medie cu 3,14; ele sunt situate în coloana 4-a a tabelei 25. De aici rezultă că odată cu creşterea în seria omoloagă a părţii hidrocarbonate cu CH_2, activitatea creşte de 3,14 ori pentru fiecare grupă de CH_2 adăugată. Această regularitate a fost observată de Duclaux [1]), iar mai târziu de Traube [2]) şi poartă numele de regula lui Traube-Duclaux.

Creşterea activităţii acizilor în serie omoloagă, influenţează curbele $\sigma = f(c)$ şi $Q = f(c)$, ceeace se vede din figurile 58 şi 60, unde odată cu creşterea concentraţiei, scăderea lui σ decurge cel mai încet la acidul formic şi cel mai repede la acidul isovalerianic. Ceilalţi acizi ocupă poziţii intermediare şi acizii se dispun în următoarele ordine: formic, acetic, propionic, butiric, isovalerianic.

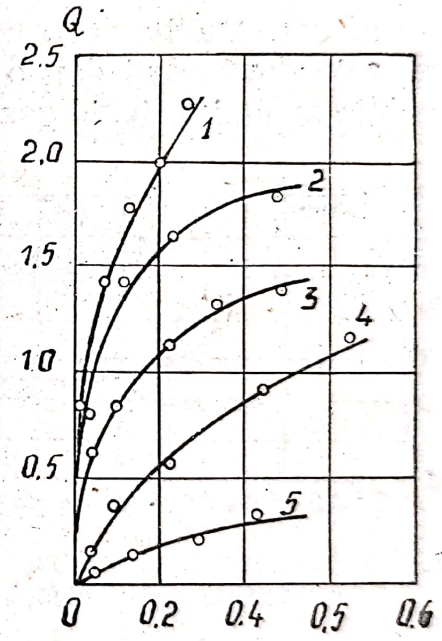


Fig. 60. Isotermele $Q = f(c)$ pentru seria omoloagă de acizi, 1 Valerianic; 2. butiric; 3. propionic; 4. acetic; 5. formic.

Dintre lichidele obişnuite, cea mai mare tensiune superficială o are apa, iar cea mai mică—compuşii organici. Tensiuni superficiale deosebit de mici se observă la hidrocarburi.

La amestecarea a două lichide miscibile, unul cu tensiunea superficială mare, iar celălalt având tensiunea superficială mică, tensiunea superficială a amestecului variază în limitele tensiunilor superficiale ale lichidelor luate, iar adăugarea unei mici cantităţi de substanţă tensioactivă (alcool în apă) coboară puternic mărimea σ. Mărirea ulterioară a concentraţiei substanţei tensioactive produce însă o variaţie neglijabilă σ a soluţiei. Do-

1) J. Duclaux, Ann. chim. phys. (5), 13, 76 (1878).
2) J. Traube, Ber. 17, 2, 94 (1884) Lieb. Ann. 265, 27 (1891).

meniul concentraţiilor, care coboară puternic tensiunea superficială a soluţiilor, se numeşte **domeniu activ.**

Graţie acestui fapt, în practică se foloseşte destul de des determinarea tensiunii superficiale în domeniul activ, pentru găsirea cantităţilor de substanţe organice, disolvate în soluţiile apoase [1]). După cum arată curba, această metodă este foarte precisă la concentraţii mici şi puţin precisă la concentraţii mari.

Dacă luăm însă ca solvent o substanţă cu tensiune superficială **mică,** de exemplu alcoolul, şi-i vom adăuga o substanţă cu o mare tensiune superficială (apa) se va produce o slabă creştere a lui σ **(domeniu inactiv).**

Cele două capete ale curbei se vor întâlni, dând o curbă comună $\sigma = f(c)$.

Dacă pe baza isotermei $\sigma = f(c)$ vom trasa curba de adsorbţie, vom obţine în domeniul activ o creştere rapidă a lui Q, iar în cel neactiv — o coborîre înceată a lui Q; împreunându-se, cele două părţi dau o curbă în forma de S — curba de adsorbţie la limita lichid-gaz (fig. 61).

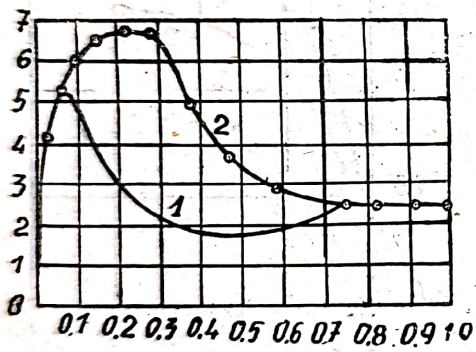


Fig. 61. Isotermele adsorbţiei unui amestec de apă şi alcool.

Asemenea valori ale adsorbţiei la suprafaţa soluţiilor de alcool în apă sunt date de Schofield şi Rideal [2]).

In fig. 61, valoarea Q se calculează după concentraţia (curba 1-a) şi după activitatea (curba 2-a) a moleculelor de alcool. Activitatea este determinată după presiunea de vapori a soluţiilor. Vedem că atunci când concentraţia alcoolului în apă, sau a apei în alcool, este mică, curbele coincid. In acest caz, concentraţia şi activitatea moleculelor sunt egale. La concentraţii mari se observă o divergenţă puternică. Această divergenţă poate fi o sursă de erori. Cercetarea adsorbţiei la sistemul apă-alcool, în toate combinaţiile posibile, începând dela apă pură şi terminând cu alcoolul pur, arată că isoterma de adsorbţie trece printr'un maxim.

Inafară de forma obişnuită a curbei $\sigma = f(c)$, indicată în fig. 58, mai pot exista următoarele cazuri:

1. Curba $\sigma = f(c)$ este o dreaptă (amestecul de benzen şi toluen).

---

1) Metode fizico-chimice moderne de analiză chimică (sub redacţia lui S. A. Sucarev) 1, 314 (1932).

2) Schofield a. Rideal, Proc. Roy. Soc. L. A. 109, 61 (1925).

2. Curba $\sigma = f(c)$ are un minimum (amestecul de toluen și xilen).

3. Curba are un maxim (amestecul de apă și acid sulfuric).

Despre dependența mărimii σ de temperatură, la lichidele pure, s'a discutat mai sus. S'a stabilit o relație liniară între aceste variabile [ecuația (74)]. In cazul soluțiilor nu există o asemenea dependență simplă de temperatură, ci una mult mai complicată [1]).

Complicarea fenomenului se poate explica prin faptul că aici se suprapun două fenomene: scăderea tensiunii superficiale și scăderea adsorbției la creșterea temperaturii. Scăderea adsorbției poate provoca creșterea tensiunii superficiale odată cu creșterea temperaturii.

3. STRUCTURA STRATULUI DE ADSORBȚIE

Cercetând curba de adsorbție (vezi fig. 59), am ajuns la concluzia că Q tinde către o oarecare valoare limită Q_∞.

Aceasta a fost dovedit de Langmuir (1917).

Nu este greu, cunoscând ecuația lui Șișcovschi (86) de analizat ecuația lui Gibbs și de calculat valoarea-limită Q_∞. Pentru aceasta vom diferenția ecuația lui Șișcovschi

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = B \ln\left(\frac{c}{A} + 1\right) = B \ln\left(\frac{c + A}{A}\right)$$

și vom obține:

$$-\frac{d\sigma}{\sigma_0} = B\, d \ln \frac{c + A}{A} \quad \text{sau} \quad -\frac{d\sigma}{\sigma_0} = B \frac{dc}{c + A} \qquad (90)$$

La concentrațiile mari, când $A > c$, (de ex. la alcoolul propilic $A = 0{,}151$, la acidul butiric $A = 0{,}045$), valoarea A se poate neglija. Atunci vom avea:

$$-\frac{d\sigma}{\sigma_0} = B\frac{dc}{c} \quad \text{sau} \quad -\frac{d\sigma}{dc} = B\frac{\sigma_0}{c}.$$

---

1) P. A. Rebinder, J. P. F. 3, 151 (1924); Z. phys. Ch. 111, 917 (1914). Bloch. Z., 887, 31 (1927).

Inlocuind $-\frac{d\sigma}{dc}$ în ecuaţia (87), obţinem :

$$Q = \frac{B\sigma_0}{RT}.$$

In ecuaţia obţinută R, B, σ_0 şi T sunt mărimi constante ; astfel, la o concentraţie c mare, Q tinde într'adevăr către o valoare limită egală cu

$$Q_\infty = \frac{B\sigma_0}{RT}. \qquad (91)$$

Pentru diferite substanţe concentraţia c, la care $Q = Q_\infty$ este diferită şi anume — cu cât A este mai mic, cu atât concentraţia trebue să fie mai mică. Aceasta se vede din faptul că, pentru deducţia noastră trebue ca $\frac{c}{A}$ să fie mult mai mare ca unitatea, ceeace este posibil, sau când c este foarte mare sau A foarte mic. In tab. 25 sunt date valorile lui A. Din datele tabelei se vede că într'o serie omoloagă, odată cu creşterea radicalului hidrocarbonat, creşte şi capacitatea substanţei de a satura suprafaţa la o concentraţie mai mică a soluţiei, adică cu cât A este mai mic (ceeace este în legătură cu structura moleculei) cu atât substanţa se adsoarbe mai puternic şi este mai tensioactivă. Valoarea inversă a lui A, $\frac{1}{A} = a$, se numeşte **activitate capilară specifică** ; într'o serie omoloagă ea variază paralel cu variaţia lui $G = \frac{d\sigma}{dc}$ — valoarea activităţii superficiale. Folosind valoarea $a = \frac{1}{A}$ (tab. 26) se poate formula regula lui Traube-Duclaux în felul următor : raportul constantelor activităţii capilare a doi membri vecini dintr'o serie omoloagă este o valoare constantă, egală în medie (pentru acizi) cu 3,1.

Tabela 26

Activitatea capilară specifică a câtorva acizi

acizii	$a = \frac{1}{A}$	$\frac{a_{n+1}}{a_n}$	acizii	$a = \frac{1}{A}$	$\frac{a_{n+1}}{a_n}$
acetic	2,84	3,9	valerianic . .	68,5	3,5
propionic	8,93	3,1	capronic . . .	233,0	3,4
butiric	19,6	2,2	oenantic . . .	555,0	2,4

Scanned with OKEN Scanner

Spre deosebire de mărimea A care depinde de structura moleculei, mărimea B depinde foarte puțin de natura substanței.

B. Șișcovschi a găsit în experiențele sale [1]) că $B = 0{,}179$ și înlocuind această valoare în ecuația (91) vom avea:

$$Q_\infty = \frac{0{,}179 \cdot 72}{8{,}313 \cdot 10^7 \cdot 290} = 5{,}3 \cdot 10^{-10} \text{ moli/cm}^2.$$

Dacă însă luăm valoarea, determinată din experiențele lui Traube [2]) ($B = 0{,}125$ pentru acidul acetic) atunci

$$Q_\infty = 3{,}8 \cdot 10^{-10} \text{ moli/cm}^2$$

Înmulțind Q_∞ cu numărul lui Avogadro $N = 6{,}06 \cdot 10^{23}$, obținem:

$$Q_\infty N = 5{,}3 \cdot 10^{-10} \cdot 6{,}06 \cdot 10^{23} = 32 \cdot 10^{13},$$

ceeace reprezintă numărul real de molecule, conținute într'un cm². Se poate determina grosimea aproximativă a stratului de adsorbție saturat, cunoscând Q_∞ și densitatea acidului acetic în stare lichidă (1,05).

Calculul dă pentru această grosime valoarea $2 \cdot 10^{-8}$ cm.; astfel, stratul de adsorbție saturat este **monomolecular**, cu molecule dispuse foarte compact. Acest lucru a fost cercetat amănunțit de Langmuir. Cum pe suprafața lichidului se găsește un strat monomolecular, nu este greu de calculat pentru stratul saturat suprafața ocupată de o singură moleculă. Dacă toate moleculele sunt dispuse în stratul superficial lipite una de alta, atunci suprafața ocupată este egală cu:

$$\frac{1}{Q_\infty N} = \frac{1}{32 \cdot 10^{13}} = 31 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2.$$

Se știe că mărimile B și Q_∞ sunt aceleași pentru toți acizii organici monobazici. In consecință moleculele tuturor acizilor (indiferent de lungimea radicalului hidrocarbonat) ocupă în stratul saturat una și aceeași suprafață, ceeace poate avea loc când molecula acidului este îndreptată cu același radical, comun la toți acizii (în cazul nostru COOH) în direcția suprafeței apoase. Se obține o orientare a moleculelor, analoagă celei indicate în

---

1) Dacă ecuația (90) se scrie în logaritmi zecimali și nu naturali, atunci $B = 0{,}411$.

2) J. Traube, Lieb. Ann. 265, 27 (1891).

fig. 62. O asemenea orientare, în care moleculele sunt lipsite de mișcări libere, amintește structura unui corp solid, situat nu în spațiu, ci pe o suprafață. De aici este ușor de dedus că pelicula saturată de adsorbție poate reprezenta un **corp solid bidimensional — o peliculă solidă.**

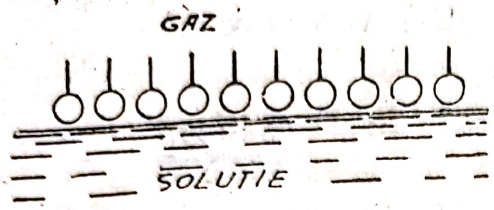


Fig. 62. Orientarea moleculelor în stratul superficial saturat.

Să cercetăm celălalt caz limită, când concentrația c este foarte mică. Să luăm ecuația lui Șișcovschi (90) sub formă diferențială:

$$-\frac{d\sigma}{dc}=\frac{B\sigma_0}{c+A}$$

și înlocuind $\frac{d\sigma}{dc}$ în ecuația lui Gibbs (87), obținem:

$$Q=\frac{B\sigma_0}{RT}\cdot\frac{c}{c+A} \qquad (92)$$

La concentrații foarte mici valoarea c se poate neglija în expresia $(c + A)$. In acest caz ecuația (92) ia forma:

$$Q=\frac{c}{RT}\cdot\frac{B\sigma_0}{A}$$

adică, isoterma lui Gibbs dă la concentrații c mici o relație liniară între Q și c, dat fiind că R, T, B, A și σ_0 sunt valori constante și reprezintă în ecuația dreptei tg φ, unde φ este unghiul de pantă cu axa absciselor. Deaceea se poate scrie:

$$Q=c\,\mathrm{tg}\,\varphi \text{ și } \mathrm{tg}\,\varphi=\frac{B\sigma_0}{RT}\cdot\frac{1}{A}.$$

La cercetarea curbei isotermei de adsorbție a lui Gibbs (vezi fig. 59), devine clar că tangenta la curbă în punctul O trebue să coincidă cu partea dela început a curbei pentru cazul concentrațiilor mici; panta acestei tangente se măsoară prin unghiul φ.

Cu cât substanța este mai capilar activă, cu atât $\frac{1}{A}$ este mai mare și este mai mare și unghiul φ; aceasta se vede foarte bine pe curbele reprezentate în fig. 60, unde se compară capacitatea de adsorbție a acizilor organici.

Vom încerca să determinăm în ce stare se găsesc moleculele într'o peliculă de adsorbţie foarte nesaturată şi foarte rărită. Din ecuaţia (90) rezultă că la concentraţii foarte mici c

$$\frac{d\sigma}{dc} = const.$$

[vezi ecuaţia lui Gibbs (87)] şi are loc o proporţionalitate directă între tensiunea superficială şi concentraţie. Ţinând seamă că la o concentraţie iniţială $c=0$ îi corespunde o tensiune superficială σ_0 a solventului, atunci:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\sigma_0 - \sigma}{c} = \text{const} = \frac{F}{c}.$$

Mărimea $(\sigma_0 - \sigma)$ arată ce forţă F trebue aplicată unui cm² al stratului superficial pentru a împiedica trecerea moleculelor din stratul de adsorbţie în solventul pur. La tensiunea superficială mare a apei $\sigma_0 > \sigma$, forţa F tinde să împrăştie substanţa pe toată suprafaţa (fig. 63). Inlocuind în ecuaţia lui Gibbs (87) valoarea găsită:

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{F}{c}$$

vom avea:

$$Q = \frac{c}{RT} \cdot \frac{F}{c} = \frac{F}{RT},$$

sau

$$F = RT \cdot Q \qquad (94)$$

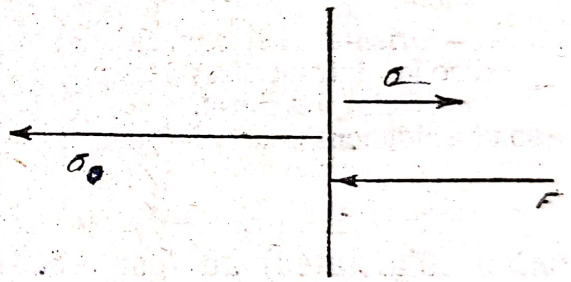


Fig 63. – Dependenţa forţei F de diferenţa tensiunilor superficiale.

Cum Q se exprimă în moli/cm², $\frac{1}{Q}$ este egal cu suprafaţa ocupată de o moleculă-gram. Dacă fiecare moleculă ocupă o suprafaţă de s cm², atunci o moleculă-gram ocupă o suprafaţă egală cu

$$sN = \frac{1}{Q}.$$

Inlocuind valoarea găsită $\frac{1}{Q}$ în formula (94) avem

$$F \cdot sN = RT \qquad (95)$$

$pv = RT$

Această ecuație este analoagă ecuației lui Clapeyron pentru gaze. Dacă considerăm că în stratul de adsorbție moleculele se găsesc departe una de alta (strat de adsorbție rărit), asemănător moleculelor gazoase, atunci presiunea F este presiunea forței superficiale $F = \Delta\sigma$ [illegible] prafața unei moleculegram.

In cazul unei pelicule de adsorbție saturate, structura ei este analoagă unui **corp solid bidimensional**, când moleculele sunt imobile, și unui corp lichid bidimensional, când moleculele sunt mobile. In cazul unei pelicule puternic nesaturate structura ei este analoagă unei **soluții bidimensionale** A sau unui gaz B (fig. 64).

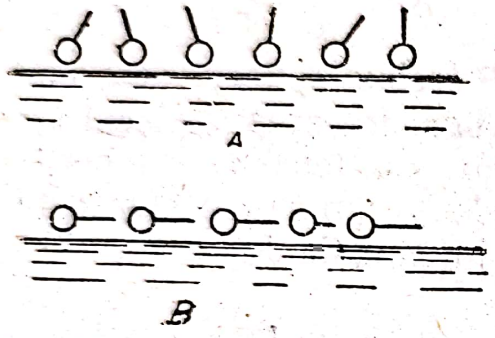


Fig. 64. — Orientarea moleculelor dipolice într'un strat superficial nesaturat.
***A*- soluția bidimensională; *B*- gaz.**

Trillat a obținut o lauegramă pentru pelicula de adsorbție a acidului palmitic pe apă. Lauegrama a arătat o dispoziție orientată a moleculelor, analoagă structurii unui cristal dimer.

Prelucrarea matematică a concepției asupra peliculei superficiale, considerată ca solid bidimensional, gaz sau soluție și concepția însăși o datorăm lui Langmuir [1]).

Cercetările prealabile și stabilirea bazelor structurii ei (monomolecularitatea) au fost efectuate de Rayleigh [2]) și Agnes Pockels [3]) (1890-1891) pe peliculele de ulei. Apoi, începând din anul 1904, au apărut pe rând marile lucrări ale lui Devaux [4]), Marcellin [5]); în sfârșit în ultimul timp această problemă a fost minuțios cercetată de Langmuir [6]), Adam [7]), Harkins [8]) ș. a.

---

1) Langmuir, J. Am. Ch. Soc. 39, 1883 (1917).
2) J. W. Rayleigh, Phil. Mag. (5), 30, 386 (1890); 48, 331 (1899).
3) A. Pockels, Naturwiss. 43, 437 (1891); K. Z. 8, 1 (1932).
4) H. Devaux, K. Z. 58, 129, 260 (1932); Soluții superficiale (trad.) M. — L. 1936.
5) A. Marcellin, Ann. Phys. 4, 459 (1925).
6) I. Langmuir, Coll. Symp. Monogr. 3, 48 (1925).
7) N. K. Adam, Progr. chimiei (trad.) 2, 565 (1933); K. Z. 57, 125 (1931), The Physics and Chemistry of Surfaces, Oxford, 1930.
8) W. Harkins, J. Alexander. Colloid Chemistry, 1, 192, N. Y. 1926.

Scanned with OKEN Scanner

4. PELICULA SUPERFICIALĂ

Să cercetăm acum unele experienţe, care dovedesc justeţea presupunerilor teoretice expuse şi care permit o înţelegere mai complectă a structurii peliculei superficiale.

Se poate dovedi experimental existenţa forţei $F = \sigma_0 - \sigma$. Vom cita pentru aceasta experienţa lui Devaux. Dintr'o foaie subţire de aluminiu sau staniu tăiem o placă, a cărei formă să se asemene cu cea a unei bărci. La mijlocul ei se fixează vertical cu ceară un pai (catarg), iar de acesta un steguleţ uşor de hârtie (fig. 65). In unghiul bărcii punem o bucăţică de camfor 1 şi apucând bărcuţa de catargul cu steguleţ o punem cu atenţie pe suprafaţa apei într'o ceaşcă mare. Barca va începe să se mişte îndată în direcţia săgeţii indicată în figură. Indoind placa, se poate face ca barca să se rotească în ceaşcă. Mişcarea bărcii se produce graţie forţei F. Barca se află pe suprafaţa apei pure cu $\sigma_0 = 72$. Bucăţica de camfor (substanţa tensioactivă) formează în spatele cârmei un strat de adsorbţie cu $\sigma < \sigma_0$. Deaceea, la cârma bărcii vor fi aplicate în direcţii opuse forţele: σ_0 — tensiunea superficială a apei pure, pe care se găseşte barca şi σ — tensiunea superficială a stratului de adsorbţie, care se află în spatele cârmei; rezultanta acestei forţe $F = \sigma_0 - \sigma$ este îndreptată în direcţia apei pure şi conferă bărcii mişcare. Din acelaş motiv se produce mişcarea prafului pe apă, la atingerea cu ea a unei picături de acid butiric.

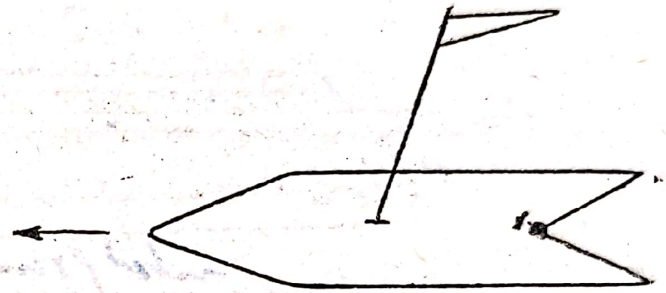


Fig. 65. — Experienţa lui Devaux.
1. bucata de camfor.

Este uşor de demonstrat formarea stratului de adsorbţie şi de arătat că proprietăţile lui diferă de stratul superficial al lichidului pur. Pe suprafaţa apei care se găseşte într'un cristalizor, se presară uniform praf de licopodiu sau de talc. Praful, neumectându-se cu apă, pluteşte şi ocupă toată suprafaţa. Se udă uşor capătul unei baghete de sticlă cu acid oleic şi se atinge cu ea suprafaţa apei prăfuite din cristalizator. Dela locul de atingere praful se împrăştie instantaneu în toate părţile, lăsând o suprafaţă liberă, ocupată de stratul de adsorbţie al acidului oleic pe apă.

Langmuir [1]) a construit un aparat (balanţa lui Langmuir), care serveşte pentru determinarea forţei $F = \sigma_0 - \sigma = \Delta\sigma$.

1) I. Langmuir, J. Am. Ch. Soc. 39, 186. (1917). N. Adam, Proc. Roy. Soc. London 101, 452 (1922).

Această balanță (fig. 66) este construită astfel: un recipient dreptunghiular, umplut cu apă, are o scală 1 pentru măsurarea suprafeței apei și o barieră 2, acoperită cu parafină și cufundată în apă. Bariera 2 se poate mișca de-a-lungul băii, schimbându-se astfel mărimea suprafeței. De partea cealaltă a băii se găsește un plutitor 3. El este fixat de rama 4-5, suspendată de prisma 6. Această prismă se sprijină liber de un stativ imobil 7.

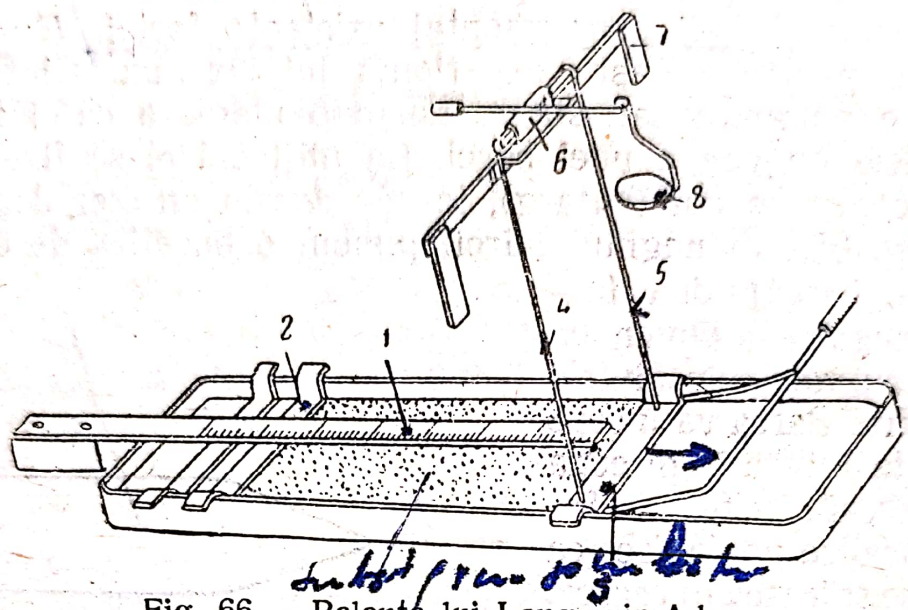


Fig. 66. — Balanța lui Langmuir-Adam.
1. scală; 2. bariera; 3. plutitor; 4, 5, cadru;
7. stativ imobil; 8. taler.

Pe suprafața între barieră și plutitorul 3 se introduce o picătură de substanță greu solubilă în apă, astfel încât să fie complect adsorbită pe suprafață. Atunci tensiunea superficială produce un exces de presiune $\sigma_0 - \sigma$ asupra plutitorului și acesta se înclină spre apă (la dreapta). Pentru readucerea lui în poziția inițială pe talerul 8, legat de cadrul 4-5 se pune o greutate care corespunde mărimii suprapresiunii F. Mișcând bariera 2, facem să varieze mărimea suprafeței a a lichidului și, readucând cu ajutorul greutății plutitorul 3 în poziția inițială determinăm relația între mărimea suprafeței și presiune. Cunoscând cantitatea de substanță introdusă se poate determina Q, adică numărul de molecule-gram dintr'un cm², iar de aici și mărimile s și sN din ecuație (95).

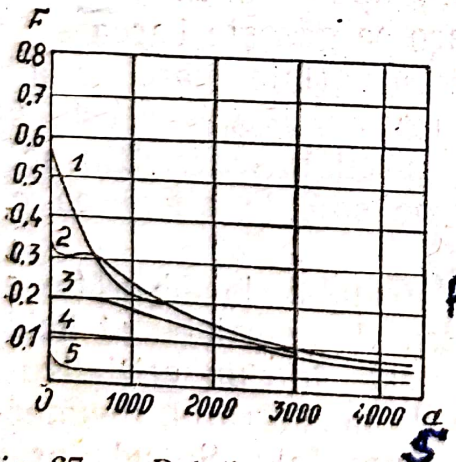


Fig. 67. — Relația între suprafața pe care sunt distribuite moleculele adsorbite și excesul de presiune superficială pentru un șir de acizi.
1. laurinic; 2. tridecanic; 3. miristinic; 4. pentadecanic; 5. palmitic.

Balanța lui Langmuir permite să se lucreze cu o preciziune p. 1. 0,5 dyne. N. Adam [1]) a schimbat întrucâtva această balanță și a ajuns până la o precizie de 0,01 dyne.

1) N. K. Adam a F. Jessop, Proc. Roy. Soc. L. (A), 110, 421 (1926); descrierea balanței vezi The Physics and Chemistry of surfaces 35. Oxford, 1930.

In fig. 67 sunt date curbele care caracterizează relaţia între suprafaţa a pe care sunt împrăştiate moleculele adsorbite şi tensiunea superficială excedentă $F = \Delta\sigma$ pentru următorii acizi: laurinic $C_{11}H_{23}CO_2H$; tridecanic $C_{12}H_{25}CO_2H$; miristinic $C_{13}H_{27}CO_2H$; pentadecanic $C_{14}H_{29}CO_2H$; palmitic $C_{15}H_{31}CO_2H$. Isoterma presiune F — suprafaţă a are pentru acidul laurinic forma unei hiperbole, aşa cum o şi cere ecuaţia de mai sus (95).

Isotermele celorlalţi acizi au o parte hiperbolică numai la diluţii foarte mari (când unei molecule îi revine o mare parte din suprafaţă) şi supra-presiuni mici. La micşorarea suprafeţei se observă o inflexiune. In acest caz isoterma merge paralel cu axa absciselor, adică ne găsim într'o asemenea situaţie a sistemului, când se poate varia suprafaţa ocupată de o moleculă, fără ca la aceasta să se schimbe presiunea gazului bidimensional (vapori), ceeace corespunde stării vaporilor care saturează un spaţiu dat. Această presiune constantă a vaporilor bidimensionali comprimaţi variază în funcţie de valoarea greutăţii moleculare a acizilor (curbele 2, 3, 4 şi 5 din fig. 67).

Cum concentraţia acizilor pe suprafaţa a este constantă, micşorarea valorii a va corespunde creşterii concentraţiei şi invers; deaceea, curbele reprezentate în fig. 67 dau relaţia între supratensiune şi concentraţie în stratul superficial. La concentraţii mari, când mărimea presiunii $F = \Delta\sigma$ nu depinde de mărimea suprafeţei a, are loc un caz analog cazului vaporilor saturaţi.

Tabela 27

Presiunea superficială excesivă şi greutatea moleculară

Acidul	Numărul atomilor de hidrocarburi din formula radicalului	Presiunea „vaporilor saturaţi" a gazului binar, în dyne
Tridecanic . . .	12	0,30
Miristinic . . .	13	0,19
Pentadecanic . .	14	0,11
Palmitic	15	0,04

Din cercetările indicate se poate vedea că, în realitate, moleculele adsorbite se comportă pe suprafaţa lichidului, asemănător moleculelor unui gaz sau unor vapori, care umple spaţiul. Asemănător faptului că presiunea vaporilor saturaţi nu variază cu micşorarea volumului lor, tot aşa şi în cazul nostru, partea orizontală o curbei indică existenţa stării de „vapori saturaţi" la moleculele adsorbite odată cu micşorarea suprafeţei a. Această presiune de vapori saturaţi este diferită pentru diferiţi acizi: ea este cu atât mai mică cu cât este mai lungă catena hidrocarbonată a acidului, după cum se vede din tab. 27.

Pelicula lichidă se poate deosebi de cea solidă după mobilitatea ei. Pelicula lichidă este foarte mobilă; firele de praf presă-

rate pe dânsa se mişcă uşor, ceeace nu se poate spune despre o peliculă solidă. La o mărire a suprafeţei, pelicula lichidă se întinde uşor şi moleculele ocupă o suprafaţă mare. Dacă pelicula este solidă, ea se întinde greu şi se rupe în bucăţi.

Rezistenţa peliculei de adsorbţie [1]) se poate determina cu ajutorul aparatului, a cărui schemă este reprezentată în fig. 68. Să aşezăm pe suprafaţa AB a lichidului un plutitor 1, suspendat de un fir subţire. Fixăm sus firul în centrul unei şaibe cu diviziuni. Rotind şaiba cu un unghi mic, observăm cu ce unghi se roteşte plutitorul 1. In cazul unui lichid pur, plutitorul va urma întocmai răsucirea firului. La unele soluţii e nevoie de o răsucire considerabilă a firului, pentru ca plutitorul să rupă structura stratului de adsorbţie, care se aseamănă în acest caz cu un corp solid.

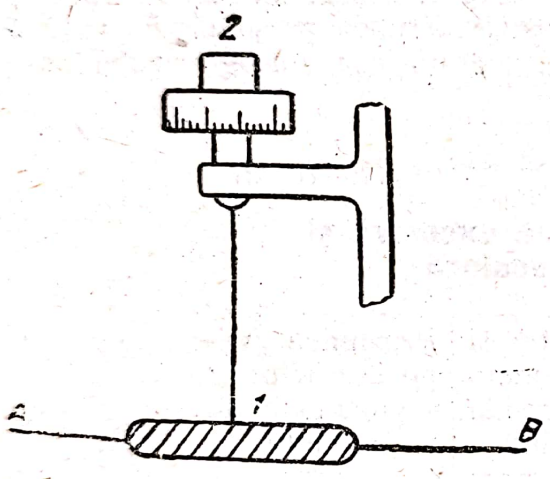


Fig. 68. Schema aparatului pentru determinarea rezistenţei peliculei de adsorbţie 1. plutitor; 2. şaibă.

Astfel, în primul caz, peliculele superficiale de adsorbţie vor fi lichide, asemănătoare soluţiilor obişnuite, deosebindu-se de acestea numai prin faptul că sunt bidimensionale; în al doilea caz ele se aseamănă cu un corp solid.

Pelicule lichide formează, de ex. acizii enumeraţi în tab. 27; pelicule solide dau stearinele şi saponinele. Structura orientată a peliculei solide aminteşte ca structură un cristal dimer, lucru care a fost confirmat şi de cercetările roentgenografice ale lui Bragg. La o schimbare a temperaturii, pelicula poate schimba starea ei de agregare, trecând într'o peliculă gazoasă. Aceasta din urmă îşi schimbă la o variaţie a temperaturii presiunea sa F, analog gazelor.

După cum s'a mai spus, la presiuni mari peliculele se obţin în stare solidă şi lichidă. Determinând suprafaţa ocupată de o moleculă, se poate aborda soluţionarea problemei referitoare la dispoziţia moleculelor şi obţine o confirmare a punctului de vedere despre orientarea moleculelor. Intr'o peliculă comprimată,

1) H. Mouquin a. E. K. Rideal. Proc. Roy. Soc. L 114, 690 (1927); **Rohde, Ann. Phys.** (4), 19, 935 (1906); P. A. Rebinder, Lucrările Congresului **Mendeleev, Cazan** (1928) N. Lubman, J. F. H. 1, 721 (1930); A. E. Bresler şi S. E. Bresler, J. F. H. 14, 1604 (1940).

stratul monomolecular are aspectul, reprezentat în fig. 62, radicalii COOH fiind îndreptați spre suprafața apei, iar catenele hidrocarbonate fiind îndreptate în sus. A fost calculată suprafața ocupată de un radical COOH ; s'a găsit că ea este egală cu 25,1 Å^2. Comprimându-se în continuare, se obține în unele cazuri o acumulare mai densă a catenelor.

In peliculele lichide, moleculele sunt mai mobile (fig. 64 A) și în sfârșit, în peliculele gazoase, moleculele sunt dispuse la suprafață (fig. 64 B).

In tabela 28 sunt indicate datele care arată ce suprafață ocupă radicalul polar al suprafeței peliculei de adsorbție la o valoare determinată a adsorbției. Aceste date au fost obținute pe baza experiențelor lui N. Adam.

Din datele tab. 28 se vede că mărimile suprafețelor sunt în toate cazurile, afară de ultimele două, foarte apropiate una de alta. La trigliceridă, care are trei grupe polare, moleculele stau întinse pe suprafața apei, iar cei trei radicali hidrocarbonați ai acizilor grași stau perpendicular pe direcția fazei gazoase; suprafața care revine unei molecule comprimată în peliculă este aproximativ egală cu suprafața ocupată de trei catene hidrocarbonate.

Tabela 28

Suprafața ocupată de radicalul polar al peliculei de adsorbție

Grupa	Suprafața s în Å^2	Grupa	Suprafața s în Å^2
Catena hidrocarbonată	20,7	COOH (acid monobazic)	25,1
CONH	21,0	CN	27,5
CH_2 — OH (alcool primar)	21,7	glicol dipalmitat . .	42
fenol	24,0	trigliceridă	63

La dipalmitat, avem în mod analog molecula glicolului, culcată pe suprafață și două catene hidrocarbonate, îndreptate în sus.

Mărimea Q_∞ depinde foarte puțin de temperatură, iar mărimea s depinde foarte puțin de caracterul substanței, care formează suprafața de separație [1]).

La începutul acestui capitol am cunoscut adsorbția negativă, unde nu are loc o concentrare, în pelicula superficială, ci o

1) A. B. Tauban, J. O. H. 1, 1049 (1931).

micșorare a concentrației substanțelor disolvate. In acest caz, pelicula tinde să rețină pe suprafața ei moleculele de apă. Harkins [1]) și elevii săi au studiat structura peliculei superficiale a soluțiilor apoase de NaCl și $CaCl_2$ găsind că ea este formată dintr'un strat monomolecular de apă.

In peliculă, moleculele nu se găsesc în repaus, ci sunt animate de o mișcare foarte energică, când intrând în peliculă, când ieșind din ea. Timpul de ședere a moleculelor în peliculă se măsoară cu o mărime de ordinul 10^{-7} sec. In acest scurt interval de timp, molecula trebue să se dispună orientat față de moleculele vecine ale suprafeței, să capete o mișcare oscilatorie și să se desprindă din nou.

In unele cazuri trebue să se admită existența unor pelicule formate într'un mod mai complex [2]), constând din mai mult decât un strat de molecule, ceeace a observat, de ex. Perrin, pe peliculele de săpun [3]).

Actualmente, fizica și chimia peliculei superficiale sunt bine cunoscute [4]).

5. STRUCTURA POLARĂ A MOLECULELOR

In stratul superficial se observă, după cum știm, o asimetrie a câmpului de forțe. Din cauza acestei particularități a câmpului de forțe are loc orientarea moleculelor. Totuși, trebue reținut că moleculele care au în jurul lor un câmp de forțe dispus simetric, nu se pot orienta; ele se pot culca și dispune cu orice față a lor pe suprafață.

Pentru orientarea moleculelor este necesar ca însăși moleculele să creeze în jurul lor un câmp de forțe, dispus asimetric, sau ca această asimetrie să fie provocată de o influență exterioară.

Când avem de-a-face cu atomi, care constau dintr'un nucleu încărcat pozitiv și din electroni, care se rotesc repede și a căror orbite se deplasează și ele, se poate considera că nucleul pozitiv este înconjurat cu un strat sferic de electricitate negativă. Când sarcina pozitivă este egală cu cea negativă, sistemul este neutru înspre spațiul exterior și nu creează în jurul său un câmp electric.

---

1) W. D. Harkins a. H. Mc. Langhin, J. Am. Ch. Soc. 47, 2083 (1925); W. D. Harkins a E. C. Gilbert, J. A. Ch. Soc. 48, 604 (1926).
2) J. Perrin, Ann. Phys. (9), 10, 160 (1918); K Z. 51, 2 (1930).
3) E. Heymann, K. Z. 57, 99 (1931).
4) S. Glastone, loc. cit. în cartea lui H. Freundlich. Kappillar Chemie, I, 1930; E. K. Rideal, Chimia fenomenelor superficiale (Trad.) 1936.

Scanned with OKEN Scanner

Moleculele, care constau dintr'un şir de atomi, pot avea o dispunere diferită a sarcinii electrice; rezultantele forţelor electropozitive şi electronegative pot fi aplicate în puncte care să se găsească la o oarecare distanţă unul de celălalt. O asemenea moleculă este polară, căci ea are poli — unul cu electricitate pozitivă, iar celălalt cu electricitate negativă — care acţionează prin câmpurile lor de forţe asupra spaţiului exterior; ea se numeşte **moleculă heteropolară sau dipol.**

Dipolul se caracterizează prin **momentul său dipolic,** valoarea căruia este egală cu produsul distanţei dintre punctele în care se aplică rezultantele şi sarcina.

$$\mu = le.$$

Cum mărimea l se găseşte în limitele moleculei care are dimensiunile de ordinul 10^{-8} cm., iar sarcina elementară este egală cu $5 \cdot 10^{-10}$, dipolmomentul moleculei heteropolare este egal cu aproximativ $5 \cdot 10^{-18}$ unităţi abs.

Când moleculele heteropolare sunt plasate într'un câmp electric, ele se orientează (fig. 69). Se obţine **polarizarea orientării** întregii cantităţi de substanţă (gaz, lichid), cuprinsă între electrozi. Aceeaşi orientare a moleculelor dipolice are loc în câmpul de forţe al stratului superficial.

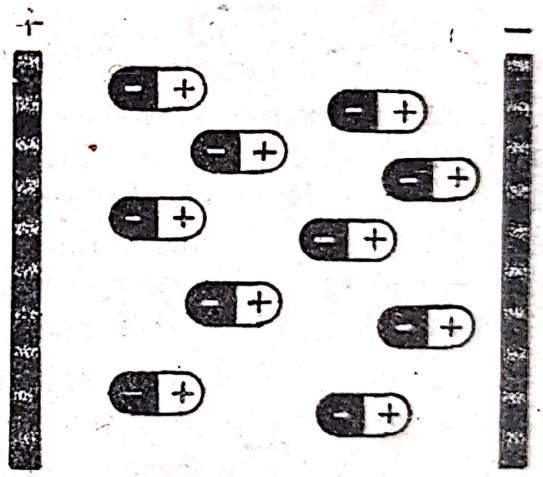


Fig. 69. Orientarea moleculelor heteropolare într'un câmp electric.

Noţiunea despre dipoli a fost introdusă de Debye (1912), iar actualmente, o serie de însuşiri ale substanţelor lichide şi gazoase sunt cercetate din acest punct de vedere.

Din moleculele nepolare sau, după cum se mai spune — homeopolare — care nu sunt dipoli ($\mu=0$) fac parte de ex. moleculele hidrocarburilor saturate. Din moleculele **heteropolare** — dipolii — fac parte moleculele sărurilor, acizilor, compuşilor nitrici, etc.

Nu numai moleculele pot fi polare, ci şi radicalii. De ex. sunt homeopolari radicalii hidrocarburilor saturate; sunt polari radicali ca:

COOH; — CONH; — OH; — CO-CH; — COO.

In lichidele care sunt constituite din dipoli, moleculele vor

tinde să se asocieze, micşorând până la minimum câmpul electric exterior.

In fig. 70 se arată cum decurge asociaţia dipolilor, cu atin-

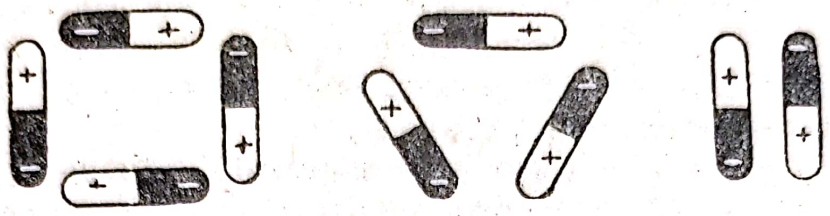


Fig. 70. Asociaţia dipolilor.

gerea minimului câmpului de forţe. Lichidele cu molecule polare sunt din această cauză adesea asociate: apa, acidul acetic.

La suprafaţa de asociaţie a două faze: gaz-lichid, dipolii suprafeţei creează un considerabil câmp de forţe asimetrice, care, prin orientare, atrage dipolul, care se apropie de suprafaţă în faza lichidă. Dacă de suprafaţa unui lichid polar se va apropia o moleculă cu un radical polar şi altul nepolar, la suprafaţă se va produce orientarea acestei molecule cu capătul polar spre lichidul polar şi cu radicalul nepolar înspre mediul gazos sau înspre lichidul nepolar — se va produce fenomenul de adsorbţie. Câmpul exterior al moleculelor heteropolare este considerabil mai mare decât al celor homeopolare, din motive care ne sunt acum clare. Deaceea, pe suprafaţa de separaţie, câmpul de forţe asimetric al lichidelor polare este mult mai mare decât la lichidele nepolare. Şi într'adevăr, tensiunea superficială a primelor lichide este mult mai mare decât a celorlalte.

Molecula unei substanţe tensioactive trebue să fie construită dintr'o parte polară şi una nepolară. La adsorbţie, molecula va intra în suprafaţa de separaţie cu radicalul său polar (—OH,—COOH, etc.), iar partea nepolară va fi îndreptată spre faza nepolară (gazoasă). Dispunându-se în acest fel, moleculele adsorbite în stratul superficial micşorează asimetria câmpului de forţe, micşorează energia lui şi procesul adsorbţiei pozitive decurge prin el însuşi. Tensiunea superficială a soluţiei se micşorează deasemenea. Acum devine mai clar fenomenul de orientare la adsorbţie: este deasemenea clar dece se formează un strat molecular de molecule adsorbite, moleculele polare adsorbite, micşorând considerabil câmpul de forţe al suprafeţei, fac aproape imposibilă o atractie energică ulterioară.

In fig. 71 se arată cum moleculele de acid butiritic, disolvat în benzen, dispuse desordonat, se orientează la limita de sepa-

rație a două faze benzen — apă și se îndreaptă cu radicalii lor polari spre faza polară, iar cu radicalii hidrocarbonați nepolari înspre faza nepolară — benzenul. Moleculele acidului butiric, la disolvarea în apă sau benzen, pierd orientarea lor. Orientarea este împiedicată de mișcarea termică a moleculelor; deaceea fenomenul de adsorbție decurge mai bine la temperaturi joase, decât la temperaturi înalte.

La lichidele polare pure, la suprafața de separație se produce deasemenea orientarea moleculelor: grupa polară se îndreaptă spre interiorul lichidului, iar grupa homeopolară spre exterior (spațiu gol, gaz). Alcoolii, de ex., au grupa OH îndreptată spre interior, iar radicalul hidrocarbonat spre exterior. Deaceea se observă apropierea valorii tensiunii superficiale a alcoolilor superiori de cea a hidrocarburilor corespunzătoare. De pildă, tensiunea superficială a hexanului și cea a alcoolului heptilic sunt aproape identice.

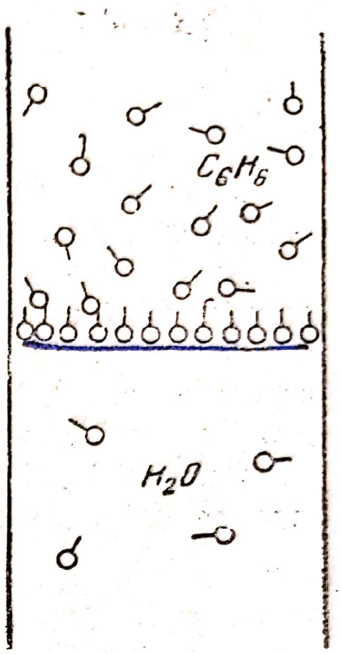


Fig. 71. Dispoziția moleculelor acidului butiric în apă, benzen și la limita între aceste 2 faze.

6. ISOTERMA LUI LANGMUIR

Pentru adsorbția la suprafața lichidului, noi am aplicat isoterma lui Gibbs (formula 87).

Langmuir a dat pentru această isotermă o altă expresie, pornind dela faptul că Q_∞ este o valoare limită, legată de orientarea moleculelor în stratul saturat. Isoterma lui Langmuir a fost dedusă de el teoretic, complect independent, pornind dela reprezentarea moleculară-cinetică a fenomenului de adsorbție.

Această expresie nu este greu de dedus din ecuația lui Gibbs și ecuația lui Șișcovschi. Am dat mai sus formula (92):

$$Q = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{c}{c+A}$$

iar și mai sus — formula (91):

$$Q_\infty = \frac{B\sigma_0}{RT}$$

Egalând aceste două formule, găsim

$$Q = Q\infty \cdot \frac{c}{c+A} \qquad (96)$$

Expresia (96) poartă numele de **ecuația lui Langmuir** sau de **isoterma lui Langmuir.**

După cum s'a spus mai sus, ecuația (96) poate fi dedusă teoretic, fără a se folosi ecuația empirică a lui Șișcovschi. Tot teoretic se poate deduce și ecuația (87). Egalând Q din ambele ecuații și rezolvând această expresie, obținem ecuația lui Șișcovschi; astfel veracitatea acesteia se confirmă și teoretic.

Ecuația lui Langmuir conține două constante: $Q\infty$ și A, care se determină ușor știind că

$$Q\infty = \frac{B\sigma_0}{RT}.$$

A și B se pot determina din formula lui Șișcovschi, cercetând variația mărimii σ cu concentrația.

7. PROPRIETĂȚILE PELICULEI SUPERFICIALE

Peliculele superficiale au uneori o influență foarte mare asupra vitezei de evaporare a lichidelor. Aceasta a fost stabilit prin lucrările lui Rideal [1]) și Langmuir [2]) pentru cazul evaporării apei, pe suprafața căreia se găsea un strat de acid laurinic, stearic sau oleic. Un fapt analog se observă și la evaporarea mercurului [3]). Conform experiențelor lui Langmuir, viteza de evaporare a eterului din soluția apoasă sub o peliculă monomoleculară se micșorează până la de 10 ori.

Un fenomen analog se observă și la evaporarea gazelor, de ex. a CO_2 din soluțiile apoase [4]). Viteza de evaporare s'a micșorat de două ori.

Orientarea moleculelor dipolice, situate la limita între două faze, creează pe pelicula superficială un câmp electric de forțe neomogen, lucru care se confirmă prin sarcina electrică ce există pe suprafață. O asemenea sarcină superficială [5]) și saltul po-

1) E. Rideal, J. Phys. Ch. 29, 1585 (1925).
2) I. Langmuir și D. Langmuir, J. Phys. Ch. 31, 1719 (1927).
3) I. L. Pupco și M. A. Proscurin, J. F. H. 4 523 (1933).
4) N. A. Geld și A. D. Tcacev, Raport AN (1933); N. I. Glazov, J. F. H. 11, 484 (1938).
5) Aceste încărcări ale suprafeței au fost studiate de Frumchin, începând din anul 1924.

Scanned with OKEN Scanner

tenţialului suprafeţei, corespunzător ei, trebue să se manifeste întotdeauna atât la limita între două faze pure de polaritate diferită, cât şi la fenomenele de adsorbţie.

La adsorbţia anionului organic s'a observat, de exemplu, că suprafaţa la limita cu aerul se încarcă negativ. Sarcina se poate obţine şi la adsorbţia moleculelor dipolice ale neelectroliţilor. Din acest motiv, stratul superficial poate avea o sarcină diferită, în funcţie de concentraţia soluţiilor de acizi organici şi a sărurilor lor. De exemplu, soluţiile diluate de benzoat de Na au suprafaţa de separaţie cu aerul încărcată negativ; la concentraţii mari, când nu există aproape deloc molecule disociate, ci numai dipoli (săruri), suprafaţa este încărcată pozitiv. Un fenomen analog a fost observat de Talmud [1]) la pelicule de absorţie ale săpunului.

La adsorbţia electroliţilor trebue luat în consideraţie un factor suplimentar — acţiunea reciprocă a ionilor încărcaţi. Ionii adsorbiţi încărcaţi în acelaş fel trebue să se respingă la suprafaţa de separaţie.

Fenomenul de adsorbţie la limita lichid-lichid are o mare importanţă pentru tulburarea formării şi stabilităţii emulsiilor.

Emulsiile au o mare importanţă practică, căci în unele cazuri suntem interesaţi, ca emulsia să fie stabilă (industria de margarină), iar în alte cazuri, emulsiile sunt nedorite (emulsiile de ţiţei) şi trebue să ştim cum să le distrugem.

---

1) D. L. Talmud, K. Z. 48, 164 (1929).

XIII. EMULSIILE

1. NOȚIUNI DESPRE EMULSII

Emulsiile fac parte din sistemele disperse, care se compun dintr'un lichid dispersat (uneori un gaz) într'un mediu lichid. Asemenea sisteme se întâlnesc des în natură, de ex., laptele, latexul plantelor de cauciuc. In aceste exemple, în primul caz, lichidul dispersat în apă este o substanță grasă, iar în al doilea caz, o hidrocarbură din cauciuc. Amândouă aceste substanțe sunt aproape complect incapabile de a se disolva în mediul de dispersiune.

Știința a început să se intereseze relativ de mult timp, de aceste sisteme; încă în anul 1845 Selmy și-a făcut o imagine justă despre natura acestor emulsii, dar în practică ele se cunoșteau cu mult înainte. Un studiu strict științific al emulsiilor a devenit posibil după ce au devenit clare procesele ce decurg la limita de separație lichid-lichid și lichid-gaz..

Cu aceste procese am făcut cunoștință în capitolele precedente.

In anul 1899 au apărut lucrările lui Donnan [1]), care a făcut legătura între procesul de emulsionare și stabilitatea emulsiilor cu variația tensiunii superficiale la limita picăturilor substanțelor emulsionate. Un studiu ulterior al emulsiilor din punct de vedere al fenomenelor de suprafață a fost făcut de Harkins [2]), Langmuir, Bankroft și alții.

Pickering [3]) și alții [4]) au preparat multe emulsii importante, au elaborat metodele de obținere și au studiat proprietățile lor.

După ce am cercetat în capitolul precedent problema peliculei superficiale, vom cunoaște în capitolul despre emulsii aplicarea noțiunilor despre pelicula superficială la studiul sistemului dispers lichid în lichid.

---

1) F. G. Donnan, Z. Phys. Ch. 31, 42 (1899).
2) W. Harkins, Davis A. Clark J. Am. Ch. Soc. 39, 581 (1917): W. Harkins, Coll. Symp. Monogr. 2, 141 (1925).
3) S. Pickering, J. Ch. Soc. L. 91, 2001 (1907).
4) W. Clayton, The Theory of. Emulsions and their technical treatment, 4 ed. 1943.

Scanned with OKEN Scanner

Acest sistem este, deobicei, mai puțin dispersat decât sistemele coloidale adevărate. Astfel, există de ex., emulsii de grăsime în lapte de vacă cu particule egale cu 5-6 μ; este ușor de obținut pe cale artificială emulsii de unt cu picături de 50 μ.

Lewis [1]) a obținut emulsii foarte disperse de unt cu particule, având diametrul egal cu zecimi de micron. Sisteme și mai disperse dau soluțiile de gaze (oxigen, aer, hidrogen, CO, CH_4, C_2H_6) în soluții alcaline apoase; dimensiunile particulelor lor atingând, conform datelor cercetărilor lui Krause și Kapitanczyk [2]) 3-5 mμ, deci aparținând după mărimea particulelor solurilor foarte disperse. Aceleași grade de dispersiune se pot atinge și cu emulsiile mercurului. Aceste emulsii se apropie prin însușirile lor de soluri.

2. EMULSIONAREA

Pentru obținerea unei emulsii, două lichide nemiscibile se supun **emulsionării,** care constă în aceea că lichidele se fărâmițează unul în celălalt prin scuturare mecanică, prin fărâmițare cu agitatoare speciale sau prin presare prin orificii înguste; în definitiv, se obține o dispersare mai mare a unui lichid (faza dispersă) în celălalt (mediu de dispersiune). O asemenea fărâmițare se poate efectua în condiții de laborator scuturând, de ex., untul cu un exces de apă în cilindri sau eprubete. Se întrebuințează agitatoare speciale, unde lichidele sunt fărâmițate de paletele în mișcare. O metodă comodă, introdusă relativ de mult timp, este emulsionarea într'un cilindru cu piston [3]). Amestecul de unt și apă se toarnă într'un cilindru mic (eprubetă), în care se găsește un piston cu un diametru ceva mai mic decât diametrul cilindrului. Punând pistonul în mișcare, se produce emulsionarea amestecului. In tehnică există un mare număr de mecanisme, bazate pe aceleași principii, unde dispersarea se face, fie prin simpla rupere a picăturilor, relativ mari, în picături mai mici, fie prin formarea unei pelicule de lichid care distrugându-se singură, se desface într'o sumedenie de picături mărunte.

---

1) M. Lewis, K. Z. 4, 211 (1919); O. Lange, Technik der Emulsionen, Berlin, 1929.

2) A. Krause u. K. Kapitanczyk, K. Z. 57, 50 (1931); 66, 288 (1934); 71, 56 (1935); 80, 273 (1937).

3) A. Cniga și G. S. Vișnevscaia, Tr. ț. i. i. b. Chim. Inst. Ind. pisc. 3, 392 (1933).

Nordlund [1]) a arătat pe exemplul emulsionării mercurului în apă, că al doilea proces dă într'un timp mai scurt emulsii mai disperse. Deaceea, simpla scuturare a lichidului dă un efect mai slab, decât eprubeta cu piston mobil (A. Dumanschi).

Uşurinţa obţinerii şi stabilitatea emulsiilor este foarte mult influenţată de structura moleculară a lichidelor ce se emulsionează [2]).

Se poate spune că compuşii heteropolari nu dau, deobicei, emulsii câtuşi de puţin stabile. Introducerea în moleculă a grupelor polare (OH, COOH, dubla legătură) dau compuşi care se emulsionează bine. Pe suprafaţa particulei sferice de emulsie se produce orientarea moleculelor dipolare, care se situează cu radicalii lor dipolari în direcţia apei, iar radicalii hidrocarbonaţi nepolari se cufundă (se disolvă) în particula sferică de emulsie (fig. 72). Radicalii polari, care se găsesc în apă, se hidratează, creând o legătură între suprafaţă şi mediu şi comunică prin aceasta stabilitate sistemului.

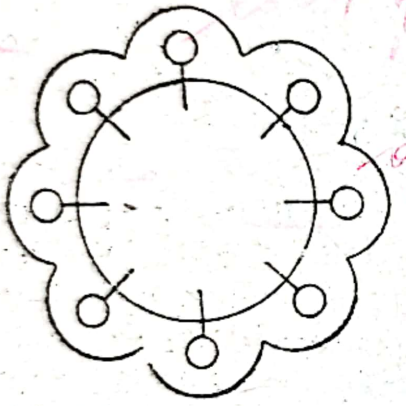


Fig. 72. Schema unei sfere cu molecule orientate; radicalii hidrofili sunt înconjuraţi cu un înveliş hidratat.

In ultimul timp se întrebuinţează pentru dispersarea corpurilor lichide ultrasunetul. Oscilaţiile care întrec 15.000 perioade pe secundă nu mai sunt recepţionate de urechea noastră. Cu ajutorul unor dispozitive se poate obţine o frecvenţă până la 300.000 sau chiar până la 800.000 oscilaţii pe secundă. Se poate obţine un câmp ultrasonor de mare putere. Amestecul de apă şi unt, plasat în el va căpăta o mişcare puternic oscilatorie al cărei rezultat va fi o emulsionare energică, cu formare de emulsii concentrate [3]).

Dacă o vână de apă în unt se încarcă electrostatic până la un potenţial înalt de ordinul câtorva zeci de mii de volţi, vâna se desface, formând o emulsie de apă în unt, ale cărei particule poartă o sarcină electrică liberă. Aici, emulsionarea este legată de micşorarea tensiunii superficiale, datorită încărcării electrice care se obţine pe suprafaţa apei.

La emulsionare se produce o creştere a energiei superficiale; deaceea, emulsionarea se face cu atât mai bine, cu cât este mai mică tensiunea superficială σ la limita de separaţie.

---

1) I. Nordlund, K. Z. 26, 121 (1920).
2) N. N. Andreev, J. O. H. 9, 228 (1939).
3) G. Schmidt, Usp. Chim. 5, 520 (1936); S. S. Tumanski, K—J 5. 105 (1939).

Micșorarea valorii σ se poate atinge fie prin ridicarea temperaturii, fie prin introducerea de substanțe care se adsorb. Experențele lui Klaus au arătat foarte sugestiv pentru uleiul de măsline și pentru parafină influența valorii σ asupra emulsionării. Aceasta se confirmă prin următoarea experiență. Uleiul de măsline a fost scurs dintr'un tub în apă curată, sub formă de picături, formându-se astfel o emulsie stabilă. Când însă picăturile se formau într'o soluție apoasă, care conținea o substanță ce putea fi adsorbită de ulei, atunci se formau particule sferice de emulsie, al căror diametru era cu atât mai mic, cu cât era mai mică tensiunea superficială σ. In apă se obțineau dintr'un cm³ de ulei de măsline 44 particule sferice de emulsie, în timp ce în apa în care era prezentă o substanță tensioactivă, se obțineau 300 particule.

Actualmente se cunosc o serie de rețete pentru obținerea emulsiilor fără acțiune mecanică, prin simpla introducere a unui amestec emulsionant în mediu (de ex. în apă); prin aceasta se creează tensiuni superficiale ale mediului aproape egale cu cele ale substanței de emulsionat. De ex. [1]), dacă se introduce în apă, printr'un capilar, o soluție compusă din 3 cm³ ulei de ricin, 25 cm³ alcool de 95%, 0,10 gr. săpun și 0,10 gr. camfor, picăturile de ulei se dispersează brusc singure. Se obține o emulsie stabilă. In acest fel se pot obține emulsii de shellack, de nitrobenzen, de uleiuri minerale, ulei de in ș.a. Asemenea emulsii, care se „disolvă" singure, încep să aibă aplicare practică.

Datorită gradului mic de dispersiune, obișnuit la emulsii, razele particulelor sferice se determină la microscop, folosindu-se micrometrul ocular. Analiza polidispersă a acestor sisteme se efectuează și prin metodele obișnuite descrise în cap. III. Trebue numai reținut că sferele de ulei sub acțiunea forței gravitației nu se lasă la fund, ci plutesc. Kramer, Stamm și Figurovschi [2]) au construit un sedimentometru, care ia în considerație acest fapt.

3. EMULGATORII ȘI IMPORTANȚA LOR

Emulsiile obținute din lichide pure sunt deobicei foarte nestabile, particulele la atingerea lor unele cu altele, se contopesc — se **coalescează** — și sistemul dispers se împarte treptat în două lichide nemiscibile. Numai emulsiile foarte diluate pot exista un timp mai mult sau mai puțin îndelungat, dispersate puternic.

---

1) Caldwell, J. Ch. Educ. 12, 444 (1935).

2) E. O. Kramer și A. J. Stamm, J. Am. Ch. Soc. 45. 2709 (1924); W. Clayton, Teoria emulsiilor și tehnica obținerii lor, 122 (1933); N. A. Figurovschi, Metoda actuală de analiză sedimentometrică a suspensiilor și emulsiilor, 154 (1939).

Procesul distrugerii emulsiei se petrece dela sine, căci prin aceasta sistemul cu un grad mai mare de dispersiune și cu energie superficială mai mare trece într'un sistem mai puțin dispers, micșorându-și energia superficială liberă. Nu este greu de micșorat energia superficială a emulsiei prin introducerea unei substanțe oarecare, care să scadă tensiunea superficială a substanței de emulsionat și să facă emulsia mai stabilă.

Substanțele care duc la formarea emulsiilor stabile se numesc **emulgatori.**

La limita lichid-gaz coborîrea tensiunii superficiale se supune regulii lui Traube-Duclaux; același lucru se observă la limita lichid-lichid. Aceasta a fost cercetat la exemplul ulei de parafină-apă[1]) în prezența unei cantități variabile de săruri de sodiu ale acizilor grași din seria homologă. S'a văzut că o cantitate infimă de săruri de sodiu ale acizilor cu un număr mare de atomi de carbon provoacă o micșorare foarte mare a tensiunii superficiale; pe de altă parte, experiența a arătat că emulsiile obținute în prezența sărurilor de sodiu ale acidului laurinic și a altor acizi din seria grasă cu o mare greutate moleculară posedă o mare stabilitate.

Aceasta arată că emulgatorii nu contribue numai la emulsionare, dar fac ca emulsiile să fie stabile.

Următoarea experiență ilustrează foarte bine importanța emulgatorilor. Intr'un cilindru cu dop, cu o capacitate de 250—500 cmc. se introduce apă până la 2/3 din volum și un strat de ulei de floarea soarelui sau benzen. In alt cilindru cu același amestec se mai adaugă și puțină soluție de săpun. Ambii cilindri se scutură tare simultan și se pun pe masă. In cilindrul în care a fost ulei pur se obține o emulsie puțin dispersă, care se distruge repede; în cilindrul în care s'a adăugat emulgator se obține o emulsie stabilă înalt dispersă. Emulgatorul, orientând moleculele sale pe particulele sferice ale emulsiei scade tensiunea superficială și apoi, creând pelicule solide rezistente contribue la stabilitatea emulsiei. Moleculele orientate ale acidului (sării), pe baza celor expuse în capitolul precedent se dispun cu grupa polară spre faza gazoasă, iar cu grupa hidrocarbonată (nepolară) — spre ulei.

4. TIPURILE DE EMULSII

Emulsiile reprezintă un sistem dispers a două lichide nemiscibile, liofobe unul față de celălalt. Aceasta este în legătură cu

1) F. G. Donnan u. H. E. Potts. K. Z. 7, 208 (1910).

faptul că unul din lichide constă din molecule polare (apa), iar celălalt din molecule nepolare, sau slab polare (uleiul).

Acţiunea emulgatorului constă în comunicarea însuşirilor liofile unui sistem liofob. Emulgatorul, dispunându-se sub formă de strat la limita de separare a două lichide, trebue să aibă o parte hidrofilă (polară), care se uneşte cu faza apoasă, şi o parte hidrofobă (nepolară) care se leagă cu uleiul (fig. 73). Din acest

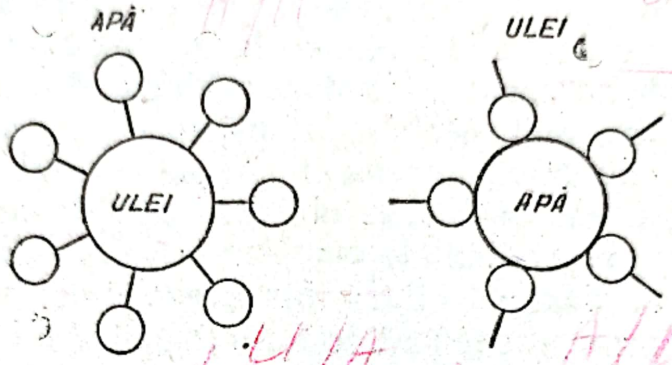


Fig. 73. Orientarea moleculelor emulgatorului pe particulele emulsiei

motiv scade tensiunea superficială la limita între două faze, formându-se o peliculă rezistentă de emulgator, iar picăturile de substanţă emulsionată se leagă solid de moleculele mediului de dispersiune. In funcţie de preponderenţa la emulgator a părţii hidrofile sau hidrofobe se obţin emulsii de două tipuri [1]).

In prezenţa unui emulgator cu însuşiri vădit hidrofile se obţine emulsia uleiului în apă; în prezenţa unui emulgator cu însuşiri vădit hidrofobe se obţine emulsia apei în ulei. La o dispersare mecanică a lichidelor se pot forma simultan ambele tipuri de emulsii, dar de stabilităţi diferite; va rămâne numai acea emulsie, ale cărei particule vor fi mai solid legate de mediu, adică prevăzute cu un emulgator mai liofil.

Din acest motiv, emulsiile de ulei în apă se obţin în prezenţa săpunurilor alcaline, solubile în apă. Săpunurile metalelor alcalino-pământoase sau grele nu sunt solubile în apă, dar sunt solubile în hidrocarburi, adică sunt hidrofobe; deaceea, asemenea săpunuri dau emulsii de tipul apă în ulei [2]).

Bankfort a exprimat această regularitate sub forma următoarei legi: Faza lichidă, care disolvă mai bine emulgatorul, devine mediul de dispersiune.

---

1) W. D. Harkins, Coll. Symp. Monogr. 2, 141 (1925).

2) G. H. A. Clowes, J. Phys. Ch. 20, 704 (1916); G. S. Bhatnagar, J. Ch. Soc. L. 117, 542 (1920); 119, 1760 (1921).

La început se presupunea [1]), că tipul emulsiei depinde de raportul cantitativ între faze: substanța mediului de dispersiune trebue să fie în exces. Actualmente se știe că numai la un mare exces al uneia din faze există o asemenea relație. Atât tipul emulsiei, cât și stabilitatea ei se determină de emulgator (Clowes); schimbarea emulgatorului poate duce la reversibilitatea emulsiei, adică la trecerea în alt tip. De ex. [2]) dacă unei emulsii de ulei de măslin în apă, stabilizată cu sodă caustică (mai bine zis cu săpunul de Na, obținut prin acțiunea NaOH asupra săpunului) i se adaugă o soluție de $CaCl_2$, atunci, la o oarecare cantitate de $CaCl_2$ se va obține așa numita **stare critică** a sistemului; sistemul este acum cel mai puțin stabil, căci există o probabilitate aproape identică a existenței ambelor tipuri de emulsii, iar apoi, la mărirea cantității de $CaCl_2$, se obține o emulsie de tipul apă în ulei și are loc o reversibilitate complectă a ei. In experiența dată, clorura de calciu adăugată intră într'o reacție de înlocuire cu săpunul de Na, formând săpunul de Ca, care fiind un emulgator hidrofob, efectuează reversibilitatea. Dacă s'ar adăuga acum un exces de sodă caustică, emulsia se poate transforma din nou în cea de tipul inițial — ulei în apă.

Pot servi drept emulgatori și pulberile fine [3]), care, dispunându-se la limita între două faze, învelesc particulele de lichid, conferind astfel emulsiei stabilitatea. In acest caz se observă aceeași regularitate la formarea unui tip sau a celuilalt de emulsie. Pulberile care au însușiri vădit hidrofile (Al_2O_3, $MgCO_3$, argilele) dau emulsii de tipul ulei în apă; pulberile care posedă însușiri hidrofobe (negrul de fum, HgI, suspensiile de parafină) dau emulsii de tipul apă în ulei.

Săpunurile solubile de Na și Ca erau antagoniste; tot astfel pot fi și pulberile. Astfel Briggs [4]) a arătat că 0,8 gr. negru de fum dispersează 25 cm^3 apă în 15 cm^3 petrol; dacă, însă, se adaugă aici 0,1 gr. praf de SiO_2, nu se mai obține emulsia.

La emulsionarea cu săruri sau acizi organici, radicalii emulgatorului ca COOH și COOMe pot să se disocieze electrolitic și particulele superficiale pot căpăta o anumită încărcare — în cazul nostru, negativă.

---

1) Wo. Ostwald, K. Z. 15, 103 (1910).
2) G. H. A. Clowes, K. Z. 15, 123 (1914).
3) S. Pickering, J. Ch. Soc. L., 91, 2001 (1907); J. Bancroft, J. Phys. Ch. 17, 514 (1913); 19, 275 (1915).
4) T. R. Briggs, J. Ind. Eng. Ch. 13, 1098 (1921).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA A.R.L.U.S. FILIALA IAȘI

5. EMULGATORII COLOIDALI

Emulgatori deosebit de buni sunt substanțele coloidale — solurile stabile — care posedă proprietatea de a micșora tensiunea superficială (Clayton, 1919). Din ele fac parte atât solurile hidrofile, ca: albuminele (gelatinele), cleiul (gumă arabică) și substanțe ca: saponina și săpunurile [1]), care, după gradul lor de dispersiune, se găsesc la limita cu soluțiile macromoleculare.

Emulgatorii coloidali, concentrându-se prin adsorbție la suprafața de separație, trec din starea de soluri în geluri (bidimensionale), care dau pelicule elastice și rezistente (Bankroft, Clowes [2]), care protejează bine particulele emulsiei. In general, aici s'au observat aceleași fenomene ca acele de care s'a vorbit mai sus. Și aici liofilia provoacă naşterea unuia sau celuilalt tip de emulsie. Solurile hidrofile, ca de ex. gelatina, dau emulsii de ulei în apă. Solurile substanțelor solubile în solvenți organici dau emulsii de apă în ulei, ceeace se și observă la obținerea margarinei, unde, în calitate de emulgator, se întrebuințează lecitina.

Insemnătatea peliculei rezistente pentru emulsionare o explică bine următoarea experiență [3]). Pe o sticlă mare de ceas (cât mai plană) se pune o picătură de mercur pur și deasupra se toarnă apă. Dacă mercurul se taie sub apă, nu se obține niciun efect, căci suprafețele tăieturii mercurului se vor contopi instantaneu. Dacă, însă, în loc de apă se toarnă o soluție de saponină și apoi se taie mercurul, atunci se obține un alt efect: suprafața care se formează prin tăiere se va acoperi cu o peliculă rezistentă de saponină și picătura tăiată va rămâne separată. Printr'o asemenea tăiere repetată se poate împărți picătura mare de mercur în particule sferice mici, care nu se contopesc, adică se poate prepara o emulsie stabilă.

In cazul emulgatorilor coloidali, învelișul nu se obține sub forma unei pelicule monomoleculare, ci are cel puțin o dimensiune monomicelară [4]), care întrece de multe ori dimensiunea moleculei.

---

1) M. Fischer, K. Z. 18, 129 (1916); M. Fischer, Săpunuri și albumine, 75, M. 1932.

2) G. H. A. Clowes, J. Phys. Ch. 20, 407 (1916).

3) E. K. Venstrem și P. A. Rebinder, J. F. H. 2, 754 (1931).

4 C.Sp'erer, K. Z. 54, 17 (1931); 55, 36 (1931) vezi și F. Hercik, K. Z. 56, 1 (1931).

Scanned with OKEN Scanner

Din cele expuse se vede că învelișul din jurul particulei sferice a emulsiei poate avea o grosime considerabilă [1]) (până la 10—40 μ). [2]) El poate avea pe cele două suprafețe ale sale două tensiuni superficiale σ_1 și σ_2, neegale între ele (fig. 74). Dacă

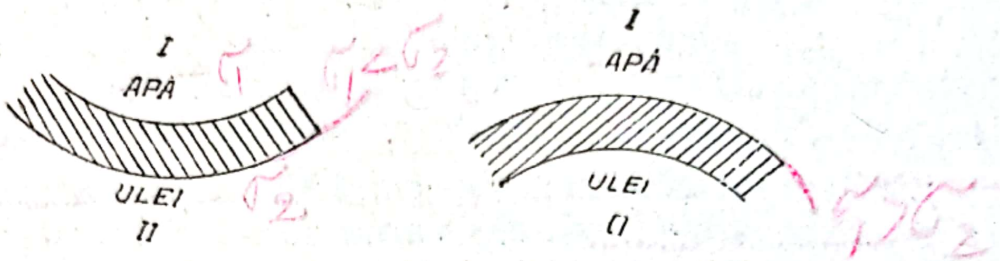


Fig. 74. Schema lui Bankroft care explică structura emulsiilor.

$\sigma_1 < \sigma_2$ învelișul trebue să se curbeze înspre faza II (ulei) și se va obține emulsia uleiului (II) în apă (I); dacă însă $\sigma_1 > \sigma_2$ atunci pelicula se curbează înspre partea opusă și se produce reversibilitatea emulsiei (apă în ulei). O asemenea prezentare a procesului de emulsionare a fost introdusă de Bankroft [3]) (1913) și controlată experimental de Clowes [4]).

Însușirea peliculei de adsorbție determină stabilitatea emulsiei. Totuși există încă un factor — acesta este încărcarea electrică a particulelor emulsiei — care, fiind de același semn, împiedecă deasemenea contopirea particulelor emulsiei. Acest factor, care la emulsii trece pe planul al doilea, este foarte pronunțat la alte sisteme, ca suspensiile.

6. CÂTEVA INSUȘIRI ALE EMULSIILOR

Însușirile emulsiilor depind de tipul lor. Astfel, emulsiile de ulei în apă sunt bune conducătoare de electricitate. Cunoscând conductibilitatea electrică k a emulsiei și conductibilitatea electrică k_0 a mediului se poate determina volumul fazei disperse lichide, folosind ecuația Maxwell-Rayleigh [5]).

---

1) Ramsden, Proc. Roy. Soc. L. (A) 72, 156 (1903).
2) R. Wilson a. E. D. Ries, Coll. Symp. Monogr. 1, 145 (1923)
3) S. Bankroft, J. Phys. Ch. 17, 514 (1913); 19, 275 (1915).
4) G. Clowes, J. Phys. Ch. 20, 407 (1916).
5) J. Maxwell, Traitè d'électricité et magnét, 1, 495 (1885); Rayleigh Phill. Mag. 34, 481 (1892).

$$C = 2 \cdot \frac{k_0 - k}{2\,k_0 + k} \qquad (97)$$

Asemenea măsurători au fost efectuate de Fricke [1]) cu smântâna și untul de vacă ; ele au arătat că rezultatele se obțin cu o precizie până la 0,5%.

Emulsiile de apă în ulei sunt rele conducătoare de electricitate și folosind acest indiciu este ușor de determinat tipul emulsiei. Inafară de aceasta, din cauza slabei conductibilități electrice, aici se poate folosi măsurarea constantei dielectrice pentru determinarea volumului fazei disperse, datorită marei diferențe a constantelor apei (81) și uleiurilor (2—3).

Din cauza gradului redus de dispersiune și a diferenței considerabile a indicilor de refracție, emulsiile sunt deobicei opace și au o coloratie albă. Emulsiile foarte diluate și înalt disperse au în lumină reflectată o nuanță albăstrie și sunt transparente sau puțin turburi.

Și emulsiile puțin disperse pot fi transparente, în cazul egalității indicilor de refracție și a difuziunii egale a luminii de către mediul de dispersiune și faza dispersă ; de pildă, emulsia de glicerină în tetraclorură de carbon, în amestec cu oleatul de calciu, este transparentă.

In cazul când indicii de refracție ai fazelor sunt aproape egali, însă valoarea difuziunii luminii este diferită, se obțin emulsii colorate, cu irizații, care arată toate culorile spectrului. Aici are loc fenomenul demult cunoscut (1884) al lui Christiansen [2]).

Asemenea emulsii au fost obținute pentru prima dată de Holmes [3]), iar apoi de mulți alți. Fenomenul de cromatism a fost studiat amănunțit de Zogani [4]).

Substanțele introduse în emulsie se împart între două lichide nemiscibile, schimbând prin aceasta compoziția ambelor faze. Adăugând colōranți se poate colora, de ex., numai faza homeopolară (uleiul). Aceasta se folosește pentru recunoașterea tipului de emulsie. Adăugând colorantul „Sudan III“ solubil în ulei, dar insolubil în apă, se observă emulsia la microscop ; în

1) H. Fricke, Phys. Rev. 24, 575 (1924); 25, 361 (1925).
2) Christiansen, Wied, Ann, 23, 298 (1884).
3) H. Holmes a. Cameron, J. Am. Ch. Soc. 44, 71 (1922); Holmes, Lucrări de laborator de chimie coloidală O.N.T.I., 105, (1936); C. S. Narwani, K. Z. 80, 297 (1935).
4) Zogani, Phill. Mag. 1, 321 (1926).

cazul colorării particulelor avem o emulsie de ulei în apă, iar la colorarea mediului, particulele fiind incolore, avem o emulsie de apă în ulei.

7. EMULSII CONCENTRATE

Se pot obține emulsii de concentrații foarte diferite — dela cele mai mici până la cele mai mari. Astfel, se cunosc pe de o-parte emulsii care conțin numai 0,001% substanță emulsionată (ulei), deosebindu-se foarte puțin prin însușirile lor de lichidul în care s'a făcut emulsionarea iar pe de altă parte, emulsii care conțin 99% fază dispersă din greutatea totală a emulsiei [1]). O asemenea emulsie de parafină într'o soluție de 1% săpun de potasiu, obținută de Pickering, avea însușirile unui corp solid și se putea tăia cu cuțitul în plăci.

Emulsii analoage au fost obținute de Newman [2]) și Jucov, împreună cu Bușmachin [3]) din benzen, emulsionat cu gelatină. Această emulsie a fost atât de stabilă, încât probe din ea au putut fi conservate aproape un an fără să se constate semne de stratificare.

Este lesne de înțeles dece particulele unei emulsii trebue să fie sferice. Dacă se presupune că emulsia este monodispersă, făcându-se calculul geometric, nu este greu să ne convingem că aranjarea cât mai compactă a sferelor de orice diametru, dar unul și același la toate sferele, se poate obține în cazul când fiecare sferă va veni în atingere cu alte 12 sfere [4]). In acest caz, 74,08% din întreg spațiul trebue să fie ocupat de sfere.

Totuși, experiența a arătat că se pot obține emulsii mai concentrate (Pickering).

Obținerea unor asemenea emulsii este posibilă când spațiile între sferele mari sunt umplute cu sfere mici, sau când sferele se diformează.

Astfel, particulele emulsiilor de concentrații mai mici ($< 74{,}08\%$) sunt sferice; emulsiile foarte concentrate constau însă adesea din particule deformate.

---

1) S. Pickering, K. Z. 7, 11 (1910); J. Ch. Soc. L. 91, 2002 (1907).
2) F. Newman, J. Phys. Ch.. 18, 34 (1914).
3) I. I. Jucov și N. N. Bușmachin, J. R. F. H. O. 1061 (1927).
4) E. Manegold, R. H. Hoffmann u. K. Soff, K. Z. 56, 142 (1931); 62, 285 (1933) dau cercetarea matematică a cazurilor posibile de umplere a unui spațiu cu sfere; H. Bechhold, L. Dede u. L. Reiner, K. Z. 28, 18 (1921).

Scanned with OKEN Scanner

In fig. 75 se arată microfotografia unei emulsii concentrate — apă în cauciuc, din care se văd bine sferele deformate de apă în cauciuc [1]).

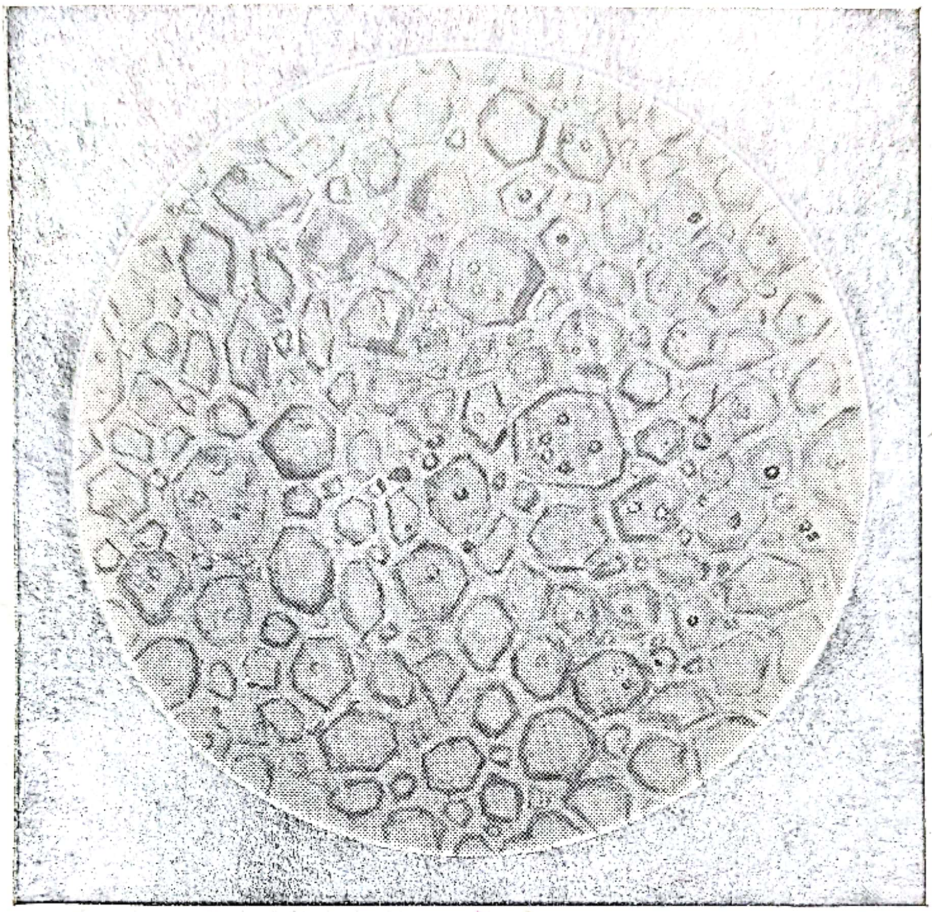


Fig. 75. — Structura în formă de spumă a unei emulsii de apă în cauciuc.

Ca formă exterioară, sistemul are caracterul unei spume, cu celule din pelicule de cauciuc umplute cu apă.

8. LEGILE EMULSIONĂRII

Noi știm că emulsionarea constă în primul rând în divizarea mecanică a lichidului și în al doilea rând, în conferirea stabilității emulsiei prin formarea în jurul fiecărei particule a emulsiei a unei pelicule destul de rezistente de emulgator. Deoarece o cantitate determinată de emulgator poate satura numai o anumită suprafață, conform expresiei pentru Q_∞ atunci la o cantitate mică de emulgator se poate obține o emulsie cu o suprafață spe-

1) B. Dogadchin, Coll. J. I. 447 (1935).

cifică mică, adică cu un grad mic de dispersiune. La o cantitate insuficientă de emulgator, gradul de dispersiune va fi atât de mic, și sferele obținute de lichid emulsionat vor fi atât de mari, încât rezistența peliculei emulgatorului nu va fi în stare să suporte greutatea particulei, se va rupe ușor și se va produce distrugerea emulsiei ; deaceea, este necesară o cantitate minimă de emulgator, capabilă să satureze suprafața fazei disperse și s'o stabilizeze. La o mărire ulterioară a cantității de emulgator poate fi stabilizată o emulsie cu particule mai mici, adică cu un grad de dispersiune mai mare. Dacă, însă, cantitatea de emulgator este constantă, iar cantitatea lichidului de emulsionat crește, se observă următoarea relație : la cantități mici de substanță de emulsionat, întreaga substanță dă o emulsie stabilă, puternic dispersă, a cărei cantitate va crește cu mărirea cantității de substanță.

La o mărire ulterioară a cantității de substanță de emulsionat, gradul de dispersiune va începe să scadă și particulele mai mari, ce se obțin, se vor distruge ușor, din care cauză excedentul emulsiei se va micșora întrucâtva. La o și mai mare creștere a cantității de substanță de emulsionat se va obține un număr tot mai mare de particule mari, care se vor contopi ușor și se va obține mai puțină emulsie stabilă.

In sfârșit, când se va lua foarte multă substanță de emulsionat, emulgatorul va ajunge să satureze numai suprafața unei emulsii foarte puțin disperse ale cărei particule, din cauza masei lor mari, vor distruge ușor pelicula de emulgator și nu se va putea forma o emulsie mai mult sau mai puțin stabilă. O asemenea relație între cantitatea de substanță luată și cantitatea de emulsie obținută a fost observată de Wo. Ostwald și A. Buszag [1]).

Imperfecția acestor cercetări constă în aceea că Wo. Ostwald și colaboratorii săi au studiat influența variației raportului a doi componenți asupra însușirilor emulsiilor, în timp ce pentru o înțelegere completă este necesar de a se cerceta simultan acțiunea cantităților variabile ale tuturor celor trei componenți : mediul, substanța și emulgatorul.

Deaceea, autorul cărții [2]) a propus să se aplice la studiul influenței raportului cantităților celor trei componenți, o diagramă triunghiulară, analoagă triunghiului lui Gibbs. Diagrama obținută va fi completă; ea poate fi construită pentru determinarea atât a cantității de substanță emulsionată, cât și a gradului de dispersiune a emulsiei ce se obține.

---

1) Wo. Ostwald, W. Steinbach u. R. Köhker, K. Z. 43, 227 (1927); Wo. Ostwald, K. Z. 43, 255 (1927).

2) A. Dumanschi, J. R. F. H. O. 62, 1649 (1930); Usp. Chim. I, 290 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

9. DISTRUGEREA EMULSIILOR

Emulsiile se distrug cu timpul. La aceasta contribue două fenomene: în primul rând, particulele sferice ale lichidului celui mai ușor se ridică la suprafață și se produce separarea părții disperse, fără o schimbare a gradului ei de dispersiune, iar în al doilea rând, particulele se contopesc într'o masă continuă de lichid.

Primul fenomen se produce deobicei la sisteme insuficient de concentrate, ca de ex. la lapte, când se separă frișca. Dacă învelișul superficial de protecție al particulelor nu este îndeajuns de rezistent el se distruge și lichidul se contopește într'o fază continuă — se produce **stratificarea**. Prima încercare de a da o metodă cantitativă pentru cercetarea distrugerii emulsiilor a fost făcută de Lederer [1]) în anul 1935; el a găsit relația între viteza de formare a uleiului separat $\frac{dv}{d\tau}$ și cantitatea de ulei separat în emulsie în timpul τ sub forma ecuației:

$$\frac{dv}{d\tau} = k\,(1-v)\;v^{0,5} \text{ sau } k\tau = \frac{1+\sqrt{v}}{1-\sqrt{v}}$$

unde $(1-v)$ este volumul uleiului, care a rămas încă nestratificat, iar k-constanta de viteză a fenomenului, care caracterizează stabilitatea emulsiei. Un control ulterior al ecuației [2]) a arătat că ea se poate aplica la emusiile de stabilitate medie.

Noi știm cum se poate obține o emulsie de stabilitate dorită. Să ne oprim asupra metodelor de distrugere a emulsiilor. Se poate accelera procesul de distrugere, adică provoca stratificarea prin toate modalitățile care duc la micșorarea rezistenței peliculei de protecție a emulgatorului și la mărirea posibilității de atingere a particulelor una cu alta, ceeace duce la ruperea peliculei din cauza presiunii.

Pe baza celor spuse se pot indica următoarele metode de distrugere a emulsiilor:

1. Adăugarea de substanțe, care se adsorb la suprafața de separație a particulelor emulsiilor și care distrug prin aceasta rezistența peliculei. De ex., având o emulsie de ulei în apă, emulsionată cu săpun de Na, ea se poate distruge prin înlocuirea parțială a săpunului de natriu cu cel de calciu. La un anumit raport,

---

1) E. L. Lederer K. Z. 71, 61 (1935).
2) D. F. Cheesman u. A. King. K. Z. 83, 33 (1938).

între aceste săpunuri se obține o emulsie foarte nestabilă. Cu alte cuvinte, pentru distrugere trebue ales și folosit un proces care duce la reversiunea emulsiei.

2. Distrugerea peliculei cu agenți chimici (de ex. cu acizi tari).

3. Ridicarea temperaturii.

4. Filtrarea prin filtre care se umectează cu mediul de dispersiune, dar nu se umectează cu substanța fazei disperse a emulsiei (Hatschek).

5. Acțiunea mecanică, de ex. centrifugare (separatorii).

6) Trecerea unui curent continuu sau alternativ (Cotrell).

Scanned with OKEN Scanner

XIV. SPUMELE

1. FORMAREA SPUMELOR

In capitolul precedent s'a indicat că în emulsiile concentrate, când particulele lichidului emulsionat se atingeau unele de altele, se obţineau sisteme analoage spumelor. Aceste sisteme se deosebeau de spumele obişnuite numai prin aceea că în locul unui gaz a fost luat un lichid. Am cercetat înafară de emulsii de lichide, şi emulsiile de gaze. S'a convenit a se denumi **spume**, emulsiile concentrate de gaze. Am indicat deja că din punct de vedere al dispersiunii este mai just să privim spumele ca lichide, dispersate laminar în gaze, iar nu ca un gaz puţin dispersat într'o cantitate mică de lichid.

Să cercetăm schema formării spumelor. Bula de gaz care s'a format în interiorul lichidului are pe suprafaţa sa de separaţie gaz-lichid un strat de adsorbţie, care se găseşte în echilibru cu soluţia înconjurătoare. Înafară de aceasta, gazul din interiorul bulei, nu suportă numai presiunea exterioară, dar şi presiunea forţelor superficiale, egale cu $\frac{2\sigma}{r}$. In decursul întregii durate de existenţă în interiorul lichidului, bula se găseşte în echilibru cu mediul înconjurător, analog particulei de emulsie. Când sub acţiunea diferenţei densităţilor bula se ridică la suprafaţa lichidului, ea antrenează o parte din lichid sub formă de peliculă şi pe partea bulei care iese deasupra lichidului apare o nouă peliculă superficială, separată de cea interioară, deja existentă, printr'un strat de lichid (fig. 76). Bula ce s'a ridicat la suprafaţa lichidului nimereşte în alte condiţii: în primul rând, presiunea gazului închis în ea, pe baza ecuaţiei cunoscute a lui Laplace, este egală cu $\frac{4\sigma}{r}$ iar în al doilea rând, bula trece din starea de echilibru cu

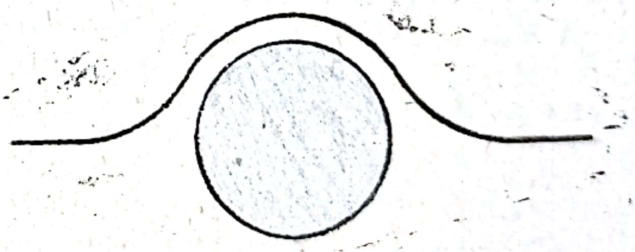


Fig. 76. — Schema formării unei bule de spumă.

mediul înconjurător, într'o stare de desechilibru, şi proprietăţile ei se schimbă. Lichidul cuprins între două straturi superficiale (interior şi exterior) începe să se scurgă atât sub acţiunea forţei gravitaţiei, cât şi a presiunii straturilor superficiale. Ca rezultat, pereţii bulei se pot subţia într'atât, încât, nefiind în stare să suporte presiunea interioară, bula va crăpa. Durata existenţei bulei se chiamă **viaţa ei.**

O asemenea bulă se poate denumi **spumă elementară** [1]). Studiind stabilitatea ei, ne putem face o imagine despre stabilitatea întregii spume, construită din astfel de elemente.

Prin contopire, bulele spumei pierd caracterul lor sferic, şi formează spume celulare ai căror pereţi se dispun, urmând legea găsită de Plateau: 1) pe o muchie lichidă nu se pot întâlni mai mult de trei pelicule, care formează între ele unghiuri egale de 120°; 2) într'un punct din interiorul sistemului se pot întâlni numai patru muchii, care formează între ele unghiuri egale. După dispersiunea ei, spuma se poate caracteriza ca fiind puţin dispersă sau puternic dispersă, în funcţie de mărimea celulelor, deşi dimensiunile lor nu sunt întotdeauna egale.

Intreaga masă a spumei, ca şi fiecare bulă în parte, nu se găseşte în echilibru. In spumă se produc schimbări care duc la distrugerea celulelor, la creşterea lor şi dispariţia spumei.

In funcţie de viteza de formare (viteze de suflare a aerului) spuma cuprinde între pelicule, cantităţi variabile de soluţie. La o formare rapidă se obţine o spumă mai „umedă", iar la o formare lentă — o spumă mai „uscată" [2]). Cu timpul spuma pierde dela sine o parte de lichid. Adausul de electroliţi poate varia viteza acestui fenomen [3]).

Pentru a înţelege ce reprezintă o spumă este indispensabil de a şti: 1) cauza formării bulei, 2) structură peliculei şi 3) cauzele care contribue la stabilitatea spumei.

In capitolul despre emulsii, am făcut cunoştinţă cu emulsiile foarte concentrate, la care, uneori, cantitatea de fază dispersă atingea 99%. La o compoziţie cu un procent atât de ridicat, particulele sferice ale emulsiei se aranjau atât de aproape unele de altele ,încât ele erau separate numai prin straturi subţiri de mediu de dispersiune (prin aceasta, particulele se deformau puter-

1) W. Hardy, J. Ch. Soc. L. 127, I (1925); P. A. Rebinder şi E. K. Venstrem, K. Z. 53, 145, 155, 157 (1930); J. F. H. 2, 754 (1931).

2) A. Siehr K. Z. 77, 27 (1936).

3) C. A. Arbuzov, studiind acest fenomen a propus ca el să fie numit **sinereza** spumelor, analog cu fenomenul asemănător dela geluri. J. F. H. 10, 32, (1937); Koll, J. 5, 867 (1939).

Scanned with OKEN Scanner

nic). In acest caz, sistemul căpăta însușirile unui corp solid. Un asemenea sistem este analog, ca structură, unei spume — el are celule formate din mediul de dispersiune, din care au rămas aproape numai peliculele de adsorbție, celulele însăși fiind umplute cu lichid emulsionat.

2. STABILIZATORII DE SPUME

Spumele se formează în soluții. Lichidele pure nu formează spume, lucru care a fost dovedit încă din anul 1888 de Quinke. Folosind acest indiciu se poate aprecia puritatea unui lichid.

Substanța care se adaugă lichidului (apa) și care contribue la formarea spumei se numește spumant.

Pe suprafața de separație a soluției cu gazul se produce fenomenul de adsorbție și se formează un strat de adsorbție. Deaceea structura peliculei superficiale, care înconjoară bula de aer va fi următoarea: pelicula superficială interioară (primul strat de adsorbție), stratul interior de lichid și pelicula superficială exterioară (al doilea strat de adsorbție).

Pentru formarea peliculei de adsorbție este necesară prezența unei substanțe tensioactive, deaceea alcoolii, acizii organici și sărurile lor și deasemenea și substanțele tensioactive coloidale (săpunuri, albumine, pectine) contribue la spumegarea apei.

Aceasta se poate arăta prin următoarea experiență: în cilindri cu dopuri etanșe se toarnă până la jumătatea lor — într'unul — apă curată, în al doilea — benzen curat, în al treilea — soluția unui alcool oarecare (amilic, propilic) sau a unui acid gras, în al patrulea o soluție de săpun și, în sfârșit, în al cincilea — o soluție de albumină (gelatină). Se agită uniform conținutul tuturor cilindrilor și cilindrii se așează pe masă. In primul și al doilea cilindru nu există spumă, deși tensiunile superficiale ale ambelor lichide diferă mult (la apă —72, la benzen —29). In cilindrii cu soluții de substanțe tensioactive (cristaloizi) se formează spumă, care însă se distruge relativ ușor, iar în cilindrii cu generatori de spume coloidali se obține o spumă foarte stabilă.

Din această experiență se vede că spuma este formată de soluțiile substanțelor tensioactive. Totuși, stabilitatea spumei depinde nu numai de activitatea superficială a generatorului de spumă, ci și de rezistența peliculei de adsorbție, pe care o formează generatorul dat. Deaceea se poate observa că substanțe cu activitate superficială mai mică, dar care dau pelicule mai rezistente, sunt spumanți mai buni.

Scanned with OKEN Scanner

3. REZISTENȚA SPUMEI

Rezistența spumei depinde de structura peliculei: cu cât aceasta aminteşte mai mult prin structura sa un corp solid, cu atât spuma formată de dânsa este mai stabilă [1]). S'a observat, că concentrația generatorului de spumă determină rezistența spumei. Astfel, la mărirea concentrației substanței tensioactive în soluție, stabilitatea spumei la început creşte, atinge un maximum, iar la o mărire ulterioară — scade; maximul stabilității spumei corespunde unui strat de adsorbție nesaturat. Rebinder şi Talmud [2]), cu colaboratorii lor, au efectuat (prin răsucirea unui plutitor cu un unghi anumit) determinarea rezistenței peliculelor de adsorbție formate de substanțe tensioactive pe apă, şi au arătat că rezistența peliculei creşte pe măsură ce se saturează suprafața, iar apoi scade (ceeace coincide cu variația stabilității spumei). Maximul de rezistență şi de stabilitate a spumei corespunde acelui caz, când moleculele de pe suprafață nu sunt încă complect orientate (fig. 64 A) şi dau prin radicalii lor lungi (grupele nepolare), îndreptați în toate direcțiile, împletituri care contribue la rezistența stratului. Inafară de aceasta, poziția nu prea apropiată, în acest caz, a grupelor polare, le dă posibilitatea să se hidrateze mai mult şi astfel să se lege mai strâns cu apa, decât la o aranjare mai compactă (fig. 62).

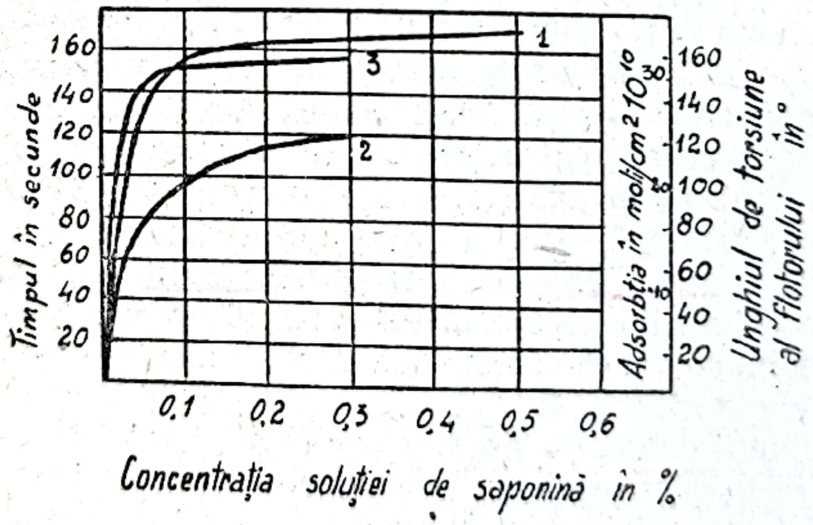
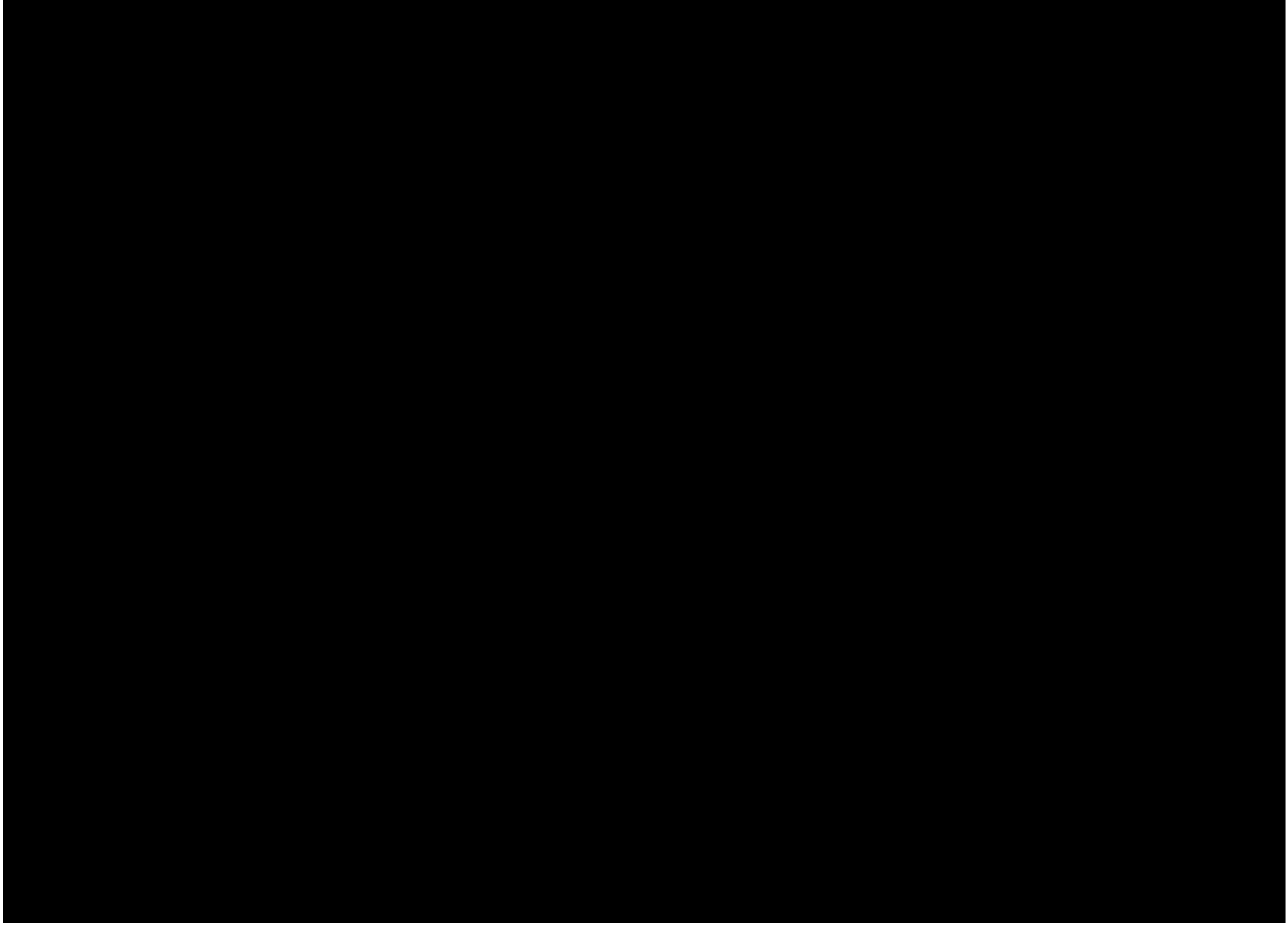


Fig. 77. — Relația între rezistența (stabilitatea) spumei şi mărirea concentrației generatorului de spumă coloidal

In cazul spumanților coloidali, un asemenea maxim nu există. La mărirea concentrației spumantului rezistența spumei

1) O. Bartsch, K. Z. 38, 177 (1926); K. Beih 20, 1 (1925).
2) D. L. Talmud, S. Suhovolscaia şi N. Lubman, J. F. H. 2, 31, 54 (1931); N. Lubman, J. F. H. I, 721 (1930); Tzvet, met. 6, 854 (1931).



Scanned with OKEN Scanner

într'o substanţă solidă, insolubilă, ceeace se observă foarte des la coloizi (de ex. la saponină).

Să indicăm o serie de generatori de spumă coloidali, citându-i în ordinea descrescândă a capacităţii de formare a spumei (după datele laboratorului nostru [1]) saponina, peptona, gelatina, pectina, caseina.

Această ordine nu se menţine întotdeauna; ea poate varia în funcţie de pH-ul mediului, care are o mare influenţă asupra substanţelor albuminoase. Când coexistă mai mulţi spumanţi, deobicei ei influenţează unul asupra celuilalt, mărind posibilitatea de formare a spumei sau micşorând-o.

Spumele au o mare însemnătate în tehnică. Astfel, spumele stabile servesc în tehnica stingerii incendiilor. Spumele sunt necesare în procesele de flotaţie [2]). Industria alimentară are nevoie de aceste procese la fabricarea berei, a vinurilor, în fermentaţie. In industria drojdiei, a săpunului, a zahărului, ele sunt periculoase. Apa pentru cazanele cu aburi nu trebue să conţină spumanţi. La formarea spumei, odată cu spuma se îndepărtează şi spumantul. Dumanschi [3]) a arătat că prin spumegare se pot elimina impurităţile nedorite din soluţii. Wo. Ostwald a arătat (1936), că cu ajutorul spumegării se pot produce separările multor substanţe din soluţii şi că aceasta poate folosi ca o metodă analitică [4]). Capacitatea de formare a spumelor extractelor apoase de diverse produse tehnice se poate folosi pentru caracterizarea atât a produselor cât şi a proceselor lor de obţinere. Astfel, Kulman [5]) a arătat că extractele apoase de făină, cocă şi pâine se deosebesc net după capacitatea de formare a spumei (cea mai mare cantitate de spumă se obţine la extractele din cocă, apoi din făină şi cea mai mică din pâine).

Spuma se formează prin suflarea de aer (gaz) în lichid printr'un orificiu, sau prin agitarea lichidului cu aerul într'un vas închis, sau, în sfârşit, prin agitarea aerului cu lichidul cu ajutorul unui dispozitiv mecanic. Inafară de aceste metode, mai pot exista şi metode combinate.

---

1) A. Dumanschi, T. A. Granscaia şi N. V. Novicov, Lucrările inst. central de cercetări biochimice al industriei alimentare, 3, ed. 10, 1 (1933); A. Dumanschi, T. A. Granscaia şi G. R. Visnevscaia (Voronej) No. 2, 96 (1934).

2) P. Rehinder, Fizico-chimia proceselor de flotaţie M. (1933).

3) A. Dumanschi, J. sah. prom. 4, 427, 440 (1930).

4) Wo. Ostwald u. A. Sieher, K. Z. 76, 33 (1936); 79, 11 (1937); A. Sieher K. Z. 77, 27 (1936); 78; 156 (1937).

5) A. G. Kulman, Coloizii din industria alimentară (sub red. lui A. Dumanschi) Culegere I. pag. 58 M. Piscepromizdat (1945).

Scanned with OKEN Scanner

Studiul spumei se face mai ales cu ajutorul așa zisei metode pneumatice, care a fost aplicată de Dumanschi, Aleinicov[1]), Tiutiunicov[2]) și alții, sau prin metoda de agitare care a fost aplicată de Barch, Lubman ș. a.

4. COLORAȚIA SPUMELOR

Învelișul care înconjoară celulele spumei are, după cum știm, două pelicule superficiale, separate prin lichid. O asemenea peliculă poate avea diferite grosimi. Când această grosime este cu mult mai mare decât lungimea undei de lumină, pelicula este colorată în alb; când însă dimensiunile se apropie de lungimea undei de lumină, fenomenele de interferență dau un aspect colorat și peliculele spumei capătă coloratii foarte vii în toate culorile, în funcție de grosimea lor: aceasta este ușor de observat la bulele de săpun [3]). La o grosime a peliculei de aprox. 210 $m\mu$ se observă o coloratie violetă. Când pelicula devine foarte subțire, pe ea apar pete negre. Conform cercetărilor lui Perrin[2]), grosimea peliculei de săpun este în acest caz de numai 4,4 $m\mu$. Pentru clarificarea caracterului variației culorilor, se poate sufla o bulă mare de săpun și observa variația coloratiei ei. Pe măsură ce lichidul se scurge de pe peliculă, pelicula bulei se subțiază de sus, culorile ei se schimbă și, în sfârșit, apar pete negre și bula se sparge.

1) N. A. Aleinicov, Metale neferoase 6, 1546 (1931).
2) B. Tiutiunicov și N. Caslanova, Industria grăsimilor și uleiurilor Nr. 2, 22 (1933).
3) C. B. Boys, Bule de săpun (1919).
4) J. Perrin, K. Z. 51, 2 (1930).

Scanned with OKEN Scanner

XV. FENOMENE DE ADSORBȚIE LA LIMITA SOLID-LICHID ȘI SOLID-GAZ

1. ISOTERMA LUI FREUNDLICH

Am studiat formarea stratului de adsorbție la limitele lichid-gaz și lichid-lichid și legătura acestui fenomen cu variația tensiunii superficiale la limitele acestor faze.

Formulele fundamentale au fost ecuația lui Gibbs (87) și ecuația lui Langmuir (96).

Dar ecuația lui Gibbs necesită cunoașterea variației tensiunii superficiale în funcție de concentrație $\frac{d\sigma}{dc}$, ceeace la un corp solid este foarte greu de determinat. Ecuația lui Langmuir a apărut abia în timpul din urmă. Fenomenul de adsorbție la limita solid-lichid și solid-gaz a fost observat în anul 1785 de academicianul rus Lovit, care a observat că substanțele colorante din soluții sunt extrase de către cărbune. Această însușire a fost în curând utilizată pentru purificarea soluțiilor.

Este foarte natural, că atât cercetările teoretice, cât și problemele practice să fi necesitat o formulă comodă, care să lege cantitatea de substanță adsorbită de concentrația soluției. Trebuia dată o relație empirică, chiar dacă aceasta n'ar fi fost bazată pe teorie. O asemenea formulă empirică a fost dată în anul 1894 [1]) și a fost cercetată detaliat și aplicată de Freundlich [2]) (1907), (cunoscută sub numele de **isoterma de adsorbție a lui Freundlich**). Ea se aplică des sub forma următoarei relații:

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{1/n}, \qquad (98)$$

1) G. C. Schmidt, Z. phys. Ch. 15, 56 (1894); Georgievitsch Monatsh. Ch. 15. 70 (1894) Appleyard a Walker, J. Ch. Soc. London 69, 1334 (1896).

2) H. Freundlich, Z. phys. Ch. 57, 385 (1907); 73, 385 (1910).

unde x este cantitatea de substanță adsorbită, care se determină direct din diferența între cantitatea de substanță disolvată în soluția dată și cantitatea rămasă după ce sistemul a intrat în echilibru; m — cantitatea de substanță adsorbantă în gr. (să denumim această substanță adsorbant, iar substanța adsorbită — adsorbit); c — concentrația de echilibru a substanței adsorbite; α și $\frac{1}{n}$ — constante, care se determină pe cale experimentală.

Ecuația (98) s'a dovedit a fi foarte comodă și dă rezultate bune la cercetarea adsorbției soluțiilor diluate de substanțe nedisociate, sau foarte puțin disociate în diferiți solvenți (apă, alcooli, eter, benzen ș. a.) pe diferiți adsorbenți: cărbune, lână, mătase, kieselgur ș. a.

Prin introducerea în coordonate rectangulare a mărimilor $\frac{x}{m}$ și c obținem o curbă (fig. 78), foarte asemănătoare curbei de adsorbție la suprafața de separație lichid-lichid și lichid-gaz (vezi fig. 59) care satisface parțial, la concentrații mici, ecuațiile lui Gibbs și Langmuir, dar care diferă de ele prin aceea că la concentrații mari, curbele lui Gibbs și Langmuir devin paralele cu axa absciselor, în timp ce curba lui Freundlich trece la concentrații mari într'o dreaptă înclinată, care se ridică în sus.

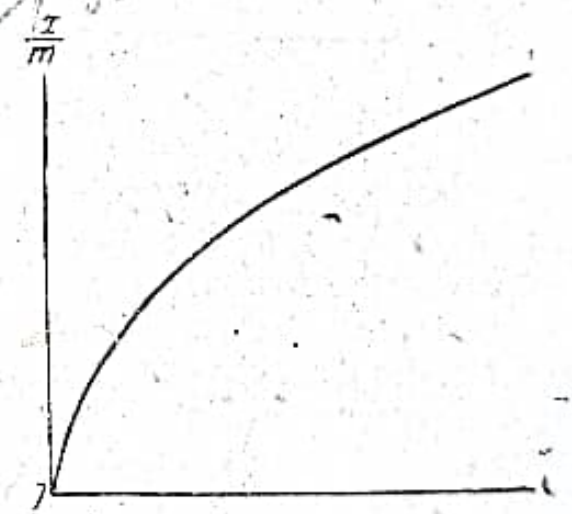


Fig. 78. — Isoterma lui Freundlich.

Constantele α și $\frac{1}{n}$ se pot determina, fie prin calculul valorii medii dintr'un număr mare de experiențe, fie grafic. Ultima metodă este în primul rând mai ușoară și în al doilea rând ea servește în același timp drept control prin care se determină dacă fenomenul cercetat este un fenomen de adsorbție sau nu.

Logaritmând ecuația (98) obținem:

$$\lg \frac{x}{m} = \lg \alpha + \frac{1}{n} \lg c \qquad (99)$$

Ecuația obținută este ecuația unei drepte (fig. 79). Constantele se determină grafic, căci

$$\lg \alpha = OA \text{ și } \frac{1}{n} = \operatorname{tg}\varphi.$$

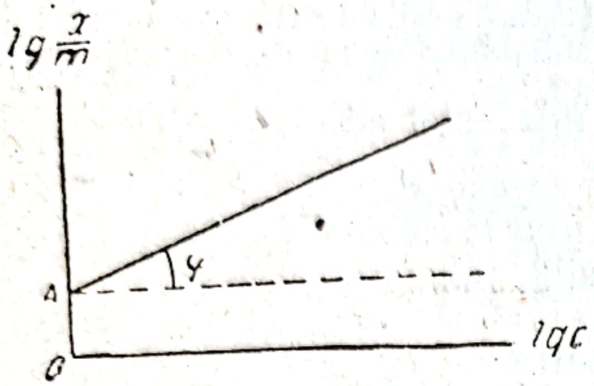


Fig. 79. — Isoterma lui Freundlich în coordonate logaritmice.

Să ne oprim asupra adsorbției de către un corp solid a unei substanțe dizolvate în lichid, care fenomen este foarte important în chimia coloidală și, pentru o înțelegere mai bună, să efectuăm mai întâi următoarea experiență. Să pregătim soluții de coloranți — de ex. de fuxină, verde briliant, metilviolet, cristal violet, și să adăugăm în fiecare balon 1 gr. de cărbune animal, să agităm puternic și să filtrăm printr'un filtru de hârtie. Lichidul filtrat se obține, fie complect incolor, fie mult mai puțin colorat. S'a produs reținerea colorantului de către suprafața cărbunelui, deci fenomenul de adsorbție. Cu cât cărbunele va avea o suprafață specifică mai mare, cu atât fenomenul de adsorbție va fi mai vizibil.

Isoterma care reprezintă relația (98) a fost cercetată foarte amănunțit de Freundlich între anii 1907-1910; ea se aplică și actualmente, extrem de des, din cauza simplicității sale.

Unii autori, de ex. Schmidt [1]) au dat formule empirice mai perfecte, dar după cercetările lui Boutaric [2]), ele nu prezintă avantaje prea mari, fiind în același timp mai complicate.

Să cercetăm mai îndeaproape aplicabilitatea isotermei lui Freundlich.

Constanta $\frac{1}{n}$ variază relativ puțin pentru diferiții adsorbanți și substanțe adsorbite, oscilând deobicei între limitele de la 0,1 până la 0,5 și atinge numai rareori valori mari. Tab. 29 dă unele valori ale acestei constante. Constanta α variază însă foarte mult în funcție de substanța respectivă.

O variație relativ mică a constantei $\frac{1}{n}$ schimbă foarte mult caracterul isotermei.

Cercetând isoterma lui Freundlich, o serie de autori au arătat că există o imperfecție fundamentală, care constă în aceea că orice teorie care explică fenomenul adsorbției trebue să ia în

1) Schmidt, Z. Phys. Ch., 74, 689 (1910); 83, 674 (1913).
2) A. Boutaric, C. r., 188, 450 (1926); J. chim. phys., 26, 492 (1926).

Scanned with OKEN Scanner

BIBLIOTECA „A.R.L.U.S." Filiala Iași

Tabela 29

Valorile constantei $\frac{1}{n}$

(după Freundlich[1])

Adsorbentul	Solventul	Substanța adsorbită	$1/n$
cărbune	apa	acid formic	0,451
		acid acetic	0,425
		acid propionic	0,394
		acid butiric	0,301
		acid picric	0,240
		alcool isobutilic	0,555
cărbune	benzen	acid acetic	4,419
mătase	apa	acid picric	0,347
mătase	alcool	acid picric	0,363

consideraţie stratul superficial saturat ; formula dată nu-l ia în consideraţie.

In ecuaţia (98), cantitatea de substanţă adsorbită este raportată la 1 g de adsorbent ; în realitate, însă, există numai o dependenţă indirectă de masa m şi o dependenţă directă de suprafaţa adsorbantului; deaceea, în această formulă de adsorbţie ar trebui să existe o mărime care să caracterizeze dimensiunile suprafeţei. In formula lui Freundlich o asemenea valoare este constanta S'a observat că structura adsorbantului are o foarte mare importanţă ; de ex., conform cercetărilor lui Oden [2]) sulful amorf şi cel cristalin au capacităţi diferite de adsorbţie. Dumanschi şi Iacovlev [3]) au observat creşterea coeficientului α la adsorbţia tartratului de Na din soluţii apoase pe un precipitat de $Al(OH)_3$ atât puternic dispersat cât şi slab dispersat; în primul caz, α era egal cu 959, iar în al doilea, cu 94.

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, 263, 3 Aufl. (1923).
2) Sv. Oden, Kolloidschwefel, Nova Acta Reg. Soc. Upsalensis, 1913.
3) A. Dumanschi şi A. G. Iacovlev, J. R. F. H. O. 61, 151 (1929).

Scanned with OKEN Scanner

Constanta $\frac{1}{n}$ caracterizează relaţia între adsorbant şi substanţa adsorbită şi are deci o oarecare legătură cu chimismul procesului. (Chakravarti şi Dhar [1]).

Un număr imens de experienţe a fost efectuat cu cărbunii [2], întrebuinţaţi ca adsorbanţi, căci capacitatea de adsorbţie a cărbunilor este extrem de mare în comparaţie cu alte substanţe. Multe experienţe au fost efectuate cu diferite fibre (pentru studiul procesului de colorare). A fost deasemenea cercetată şi anhidrida acidului silicic, aşa numitul silicagel, kiselgurul şi argilele.

Studiind curba de adsorbţie nu este greu de observat că îndepărtarea cea mai completă a substanţei disolvate se produce la concentraţiile mici ale soluţiilor (ascendenţa rapidă a curbei dela zero); aceasta şi trebue folosit în practică. La concentraţii mari, rentabilitatea aplicării adsorbţiei scade mult.

Conform regulii lui Traube-Duclaux, capacitatea de adsorbţie a acizilor, alcoolilor şi altor compuşi organici cu radicali polari creşte în serie omoloagă. Freundlich [3]) a arătat că regula lui Traube-Duclaux se poate aplica la adsorbţia acizilor organici din soluţii apoase pe suprafeţele nepolare ale cărbunelui. In cazurile cercetate lichid-gaz (nepolar) şi lichid-cărbune (nepolar) orientarea moleculelor pe suprafaţă este complect identică: grupa polară este îndreptată spre lichidul polar (apa), iar catena hidrocarbonată nepolară — către faza nepolară. Dacă însă se ia un solvent nepolar şi un adsorbent polar (silicea), atunci la adsorbţia acizilor graşi se obţine o orientare inversă: grupa polară este îndreptată înspre faza solidă, iar catena hidrocarbonată nepolară înspre lichid. Ca o urmare a acestui fapt, rezultă că, cu cât este mai lungă catena hidrocarbonată reţinută de lichid, cu atât adsorbţia se va produce mai greu, adică în acest caz are loc regula inversată a lui Traube-Duclaux: capacitatea de adsorbţie scade în seria omoloagă, ceeace a fost confirmat şi experimental [4]).

In soluţii concentrate, fenomenul este mult mai complex: curba de adsorbţie are un maxim, după care coboară foarte des până la axa abscisel'or trecând în domeniul adsorbţiei negative. Inafară de aceasta, aici trebue luată în consideraţie nu concentraţia obişnuită a adsorbantului, ci activitatea moleculelor lui în soluţie. Aceste două valori devin egale numai în soluţii diluate.

---

1) N. Chakravarti şi N. D. Dhar, J. Phys. Ch. 31, 997.
2) M. M. Dubinin, Principii fizico-chimice la tehnica absorbţiei M. 1932.
3) H. Freundlich, Kapillarchemie, 259, 4 Aufl. 1930.
4) H. Holmes a J. B. Mc Kelvey, J. Phys, Ch. 32, 1522 (1928).

Scanned with OKEN Scanner

La concentrații mari valorile concentrației și activității se pot deosebi foarte mult una de alta [1]).

2. ISOTERMA LUI LANGMUIR

O formulă rațională de adsorbție va fi în cazul de față și formula lui Langmuir (96), discutată mai sus.

In ecuația lui Langmuir Q este raportat la 1 cm². Dacă un gram de adsorbant are o suprafață S, atunci

$$Q S = Q_\infty S \frac{c}{A + c}$$

sau

$$Q' = Q'_\infty \cdot \frac{c}{A + c} \qquad (100)$$

Atunci ecuația poate servi pentru cazurile când nu se poate cunoaște direct valoarea S și cantitatea de substanță adsorbită trebue determinată pentru întreaga suprafață, pe care o are 1 gr. de adsorbant.

Concentrația de echilibru se găsește din experiență prin determinarea cantității inițiale și finale de substanță adsorbită în soluție. Constantele Q'_∞ și A se determină pe baza curbei de adsorbție, găsită experimental.

Este foarte ușor de determinat valoarea constantelor prin metoda grafică, propusă de P. Rebinder. Să aducem pentru aceasta membrii ecuației (100) la același numitor; atunci

$$Q'c + Q'A = Q'_\infty c.$$

Impărțind ambii membri ai ecuației la produsul $Q'. Q'_\infty$ vom obține:

$$c \frac{1}{Q'_\infty} + \frac{A}{Q'_\infty} = \frac{c}{Q'}, \qquad (101)$$

unde $\frac{1}{Q'_\infty}$ și $\frac{A}{Q'_\infty}$ sunt constante, iar c și $\frac{c}{Q'}$ — variabile.

Ecuația (101) este ecuația unei drepte. Reprezentând-o grafic (fig. 79) (luăm ca ordonată $\frac{c}{Q'}$, iar ca abscisă concentrația c) vom avea:

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{Q'_\infty} \text{ și } AO = \frac{A}{Q'_\infty}.$$

---

1) S. Broese, K. Z. 91, 20 (1940).

Concentrația de echilibru c se cunoaște din experiență, cantitatea de substanță adsorbită de întreaga cantitate de adsorbant sau de 1 g de adsorbant se determină și ea din experiență, fiind astfel ușor de determinat valoarea $\frac{c}{Q'}$. Mărimea AO și unghiul φ se măsoară pe diagrama obținută; apoi se calculează Q'_∞ și A.

Conform teoriei lui Langmuir, stratul de adsorbție este monomolecular. Fiecare moleculă ocupă în stratul saturat o suprafață strict delimitată, independent de suprafața de separație [1]). Pe această bază nu este greu de rezolvat problema privitoare la mărimea suprafeței adsorbantului. Să cercetăm un exemplu luat din lucrările lui L. A. Lagutchina [2]).

La adsorbția alcoolului amilic pe 1 g negru de fum s'au obținut:

$$Q'_\infty = 85{,}4 \cdot 10^{-5} \text{ g. mol.}$$

Pe baza studiului adsorbției alcoolului amilic la limita apă-aer s'a găsit:

$$Q_\infty = 6{,}4 \cdot 10^{-10} \text{ g. mol/cm}^2.$$

De unde suprafața unui gram de negru de fum este egală cu:

$$S = \frac{Q'_\infty}{Q_\infty} = \frac{85{,}4 \cdot 10^{-5}}{6{,}4 \cdot 10^{-10}} = 1{,}3 \cdot 10^6 \text{cm}^2 = 130 \text{ m}^2.$$

In acest fel se poate calcula că suprafața unui gram de cărbune animal $S = 6{,}2 \cdot 10^6$ cm² = 620 m.². Cărbunele pentru măștile de gaze [3]) are $S = 720$ m².

Un alt adsorbant tehnic — gelul de silice — posedă deasemenea o suprafață foarte mare:

$$S = 100 \cdot 10^4 \text{cm}^2 = 100 \text{ m}^2.$$

Pe suprafața unui corp solid, ca și pe suprafața lichidelor, se produce orientarea moleculelor, radicalii lor dispunându-se diferit, în funcție de caracterul fazei solide sau lichide.

3. ADSORBȚIA ȘI FORȚELE REȚELEI CRISTALINE

Pentru adsorbție are o foarte mare importanță caracterul structurii fazei solide.

Moleculele (atomii sau ionii) se reține în cristal grație forte-

1) A. B. Taubman, J. O. H. 1, 1039 (1931).
2) L. A. Lagutchina, Lucrările inst. de pedagogie, No. 9 (1930). Moscova.
3) Z. Volkov, J. F. H. 2, 702 (1931).

Scanned with OKEN Scanner

lor rețelei cristaline, adică prin forțele fundamentale sau reziduale ale afinității chimice. La atomii care se găsesc la suprafața cristalului, o parte din forțele de coeziune (situate în faza intermediară) sunt nesaturate; din această cauză moleculele substanței disolvate se pot atrage și orienta pe suprafață.

Cercetând astfel adsorbția, noi o asemănăm întrucâtva cu cristalizarea. Paneth, iar ceva mai târziu Fajans [1]) au presupus că cel mai ușor se vor dispune la suprafață acei atomi (grupe) care există fie în rețeaua cristalină, fie că îi pot înlocui (atomi isomorfi).

De exemplu, pe cărbune se vor dispune cel mai ușor radicalii în a căror compoziție intră carbonul, iar pe suprafața oxizilor sau hidroxizilor metalici (Al_2O_3 și Fe_2O_3), se vor dispune radicalii care conțin oxigen.

Inafară de molecule mai pot fi adsorbiți și ionii; în acest caz ionul adsorbit va comunica suprafeței sarcina sa electrică. Lottermoser [2]) a arătat că suprafața AgCl, introdusă într'o soluție de clorură, de ex. KCl, grație forțelor rețelei cristaline va adsorbi la suprafață Cl^- (în nodurile rețelei cristaline se găsesc ioni de Cl^-), lăsând K^+ în soluție, din care cauză suprafața clorurii de argint se va încărca negativ. Dacă însă se introduce AgCl într'o soluție de $AgNO_3$, atunci, către suprafață, vor fi atrași ionii Ag^+, fiindcă în nodurile rețelei cristaline există ioni de Ag^+, în timp ce NO_3^- rămâne în soluție și suprafața este încărcată pozitiv. Adsorbția pare să complecteze în acest fel cristalele de pe suprafață cu ioni, caracteristici compusului dat (fig. 80).

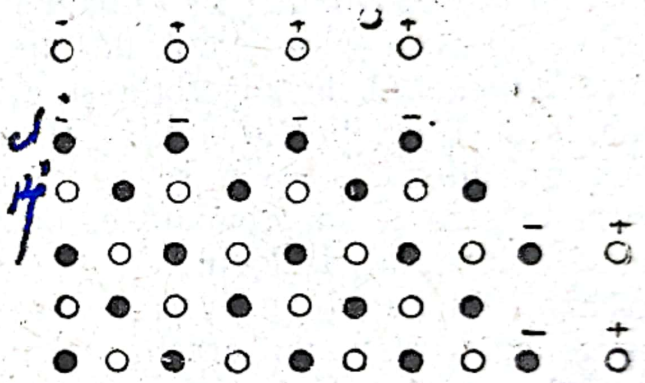


Fig. 80. — Adsorbția pe cristal; după Fajans: ● ionul clor; ± ionul argint.

Forțele care efectuează acest travaliu sunt forțe chimice.

Puncte de vedere analoage au fost exprimate și de alți autori [3]).

---

1) K. Fajans u. K. von Beckerath, Z. phys. Ch. 97, 478 (1921).

2) A. Lottermoser, J. prakt. Ch. (2), 72, 39 (1908); Z. phys. Ch. 62, 359 (1918).

3) J. Mukherjie, Trans. Farad. Soc. (A), 16, 103 (1920/21); Paneth u. W. Vorwerk, Z. phys. Ch. 101, 445 (1922); H. R. Kruyt u. P. van der Willigen, Z. phys. Ch. 139, 53 (1928); 167, 137, 149, 312 (1933).

Scanned with OKEN Scanner

Exemplul citat arată că procesul de adsorbție amintește o reacție chimică. Această asemănare poate fi în unele cazuri și mai mare. Așa, de pildă, silicea (SiO_2), introdusă în apă o adsoarbe cu ajutorul forțelor afinității chimice [1]) și suprafața silicei în apă este acoperită cu un strat de apă de hidratare sub formă de hidroxizi, care, disociindu-se, dau ioni de H^+, din care cauză suprafața adsorbantului se încarcă pozitiv. Silicea, sub forma așa numitului „gel de silice", este un adsorbant tehnic. Utilizându-l într'un mediu apos, trebue reținut că suprafața lui este hidratată. In mediile neapoase SiO_2 este, din motivele indicate, un foarte bun deshidratant.

Michaelis și Rona [2]) au observat adsorbția ionilor la adsorbirea lor din soluțiile apoase de coloranți. Cationul fiind un derivat al hidrocarburilor se orienta pe suprafața cărbunelui, în timp ce anionul (de ex. ionul Cl^-) rămânea în soluție. In acest fel se adsorbea clorura albastrului de metilen. Dacă se face legătura între fenomenul de adsorbție și cristalizarea primară pe suprafață, atunci la diferite limite cristaline fenomenul adsorbției va decurge diferit, ceeace se și observă în realitate. Moleculele corpului străin, adsorbându-se, ocupă poziții determinate în rețeaua cristalină, deslocuind moleculele substanței, care cristalizează, din care cauză se produce o întârziere a cristalizării, iar muchia cristalului crește mai mult [3]).

Experiența confirmă această presupunere. Intârzierea cristalizării este provocată de acele materii colorante care colorează cristalul. De ex., cristalele de Na_2SO_4 se colorează cu brunul-lui Bismarck, cu roșul de purpur, cu galbenul de chinolină; aceiași coloranți au o acțiune inhibitorie asupra cristalizării. Coloranți ca albastrul de metilen și extractul de campêche nu colorează cristalul și nu influențează asupra vitezei de cristalizare. Din cauză că adsorbția decurge diferit pe diferitele suprafețe ale cristalului, creșterea cristalului în prezența unor corpuri străine, decurge câteodată complect diferit. De exemplu, la cristalele care se separă din soluții ce conțin asemenea substanțe tensicactive cum sunt coloranții, se desvoltă acele suprafețe care adsorb mai puțin din care cauză forma cristalului ce se separă poate varia mult.

Prezența în solvent a substanțelor care se adsorb pe cristal

1) P. C. Carman, Usp. Chim. 11, 53 (1942).
2) L. Michaelis u. P. Rona. Bioch. Z. 102, 258 (1920).
3) R. Mark, Z. phys. Ch. 58, 101 (1910); 73, 685 (1910); V. C. Semenčenco, usp. chim. 3, 741 (1934).

Scanned with OKEN Scanner

poate schimba nu numai forma cristalului, dar poate împiedica cristalizarea [1]).

Toate acestea sunt foarte importante la cristalizarea tehnică și preparativă. Deaceea, pentru buna conducere a procesului trebue îndepărtate cu grijă substanțele străine, în special cele tensioactive — de exemplu la cristalizarea zahărului. In alte cazuri, care se întâlnesc în industria alimentară este, dimpotrivă, necesară o încetinire a cristalizării zahărului prin adăugarea substanțelor respective, care se adsorb ușor.

4. ACTIVAREA

Cercetând fenomenul de adsorbție noi am presupus că suprafața corpului solid adsoarbe la fel în toate punctele ei; totuși, studiul detaliat al adsorbției (Taylor [2]) a arătat că pe suprafață există locuri deosebit de active, unde fenomenul decurge deosebit de intens. Asemenea locuri sunt proeminențele bruște pe suprafața muchiilor microcristalelor. Insușirea acestor proeminențe se poate explica prin aceea că pe ele se plasează foarte izolat, complect independent, atomi separați cu valențe libere, care provoacă o atracție puternică a substanței ce se adsoarbe.

Inafară de aceasta, noi am amintit în treacăt că substanțele cu structură amorfă trec dela sine în cristale. Conform principiilor termodinamicei, un asemenea proces este legat de pierderea energiei libere. De aici se poate trage concluzia, că suprafața materiei amorfe posedă o energie superficială mai mare și adsoarbe mai energic, decât suprafața cristalină. Intrucât pentru adsorbție este importantă structura stratului superficial și întrucât în partea interioară a corpului solid, este suficient ca prelucrând suprafața, s'o facem sgrunțuroasă, în locul unei suprafețe netede vom obține o suprafață neregulată, cu un mare număr de proeminențe microscopice și ultramicroscopice, care va avea o mare capacitate de adsorbție.

Interesându-se de chestiunea adsorbanților energici, tehnica a pus problema activării. Activarea constă în conferirea unei capacități de adsorbție mai energice, ceeace se realizează în primul rând prin eliberarea suprafeței de substanțe străine, iar în al doilea rând, prin desvoltarea suprafeței. Multe feluri de cărbune activat se prepară supunând cărbunele de lemn unui tra-

---

1) M. L. Cepelevețchi și B. B. Evzlina, Chim. ref. j. 2, 47 (1938).
2) H. S.Taylor, J. Phys. Ch. 30, 145 (1926).

tament cu abur supraîncălzit sau cu bioxid de carbon la temperatură ridicată.

Temperatura de activare influențează puternic însușirile cărbunelui. La temperatură joasă se obține o structură amorfă, iar la temperatură ridicată — o structură microcristalină (grafitul). Ruff și Mautner [1]), studiind influența temperaturii de activare, au efectuat cercetarea roentgenografică a cărbunilor și au găsit că la temperaturi înalte și la activare îndelungată, cărbunii dau pe roentgenogramele lor linii care corespund rețelei cristaline a grafitului. Capacitatea de adsorbție scade prin aceasta foarte mult.

Activitatea cărbunilor este diferită în funcție de substanța ce se adsoarbe. Aceasta indică existența unei oarecare dificultăți la caracterizarea lor generală [2]).

5. INFLUENȚA SOLVENTULUI

Până acum am cercetat cazurile de adsorbție din soluții apoase; totuși, acest proces poate decurge și în alți solvenți, de ex. în solvenți organici. In cazul cărbunelui adsorbția va fi probabil mai slabă, din cauză că substanța organică este foarte puternic reținută de suprafața cărbunelui.

Experiența următoare a adsorbției acidului picric pe cărbune ilustrează bine influența solventului asupra procesului de adsorbție. Acidul picric se adsoarbe foarte bine pe cărbune din apă. După aceasta, cărbunele cu acidul adsorbit poate fi spălat cu o mare cantitate de apă, aproape fără îndepărtarea acidului adsorbit. Dacă însă se spală cărbunele cu alcool, care are în comparație cu apa o tensiune superficială mică, sau cu eter, are loc o îndepărtare masivă a acidului picric. Un alt adsorbant, care este astăzi foarte răspândit — gelul de silice, adsoarbe mult mai slab din soluții apoase, căci pe suprafața lui se reține ușor moleculele de apă, care conțin oxigen și hidroxil, ceeace are ca urmare o îngreunare a adsorbției substanțelor organice tensio-active. Din acest motiv, gelul de silice poate fi întrebuințat cu succes la adsorbția moleculelor polare din soluții neapoase.

Se poate stabili următoarea regulă:

Adsorbanții polari adsorb bine moleculele polare ale substanței ce se adsoarbe din solvenți nepolari. Adsorbanții nepolari,

---

1) O. Ruff u. P. Mautner, K. Beih 26, 312 (1928).
2) M. M. Dubinin, J. R. F. H. O. 62, 1627 (1930).

adsorb bine din solvenți polari moleculele nepolare, sau moleculele cu radicali mari, nepolari (substanțe tensioactive).

Echilibrul de adsorbție se stabilește pe suprafață extrem de repede [1]). La adsorbanți poroși, viteza scade repede din cauza greutății pătrunderii substanței adsorbite prin pori și se măsoară nu în secunde, ca în primul caz, ci în ore și chiar și în zile [2]).

Viteza de adsorbție depinde în mare măsură de viteza de difuziune a substanței disolvate. Deaceea viteza de adsorbție depinde de concentrația substanței ce se adsoarbe și se micșorează cu mărirea viscozității mediului și cu scăderea temperaturii.

6. ADSORBȚIA ELECTROLIȚILOR

La adsorbția electroliților tari pe cărbune, se observă, fie o adsorbție echivalentă a ambilor ioni, fie o adsorbție selectivă a unuia din ioni, când se produce hidroliza și suprafața adsorbantului se încarcă.

In sfârșit, din cauză că adsorbantul ore ioni pe suprafața lui, la adsorbția electroliților (ionilor) se observă o **adsorbție de schimb.** In acest caz cantitatea de ioni adsorbită corespunde cantității echivalente de ioni de același semn deplasați depe suprafața adsorbantului. Adsorbția de schimb este foarte răspândită în sistemele coloidale. Ea are o foarte mare importanță în studiul rocelor, (K. Gedreuz); ea este folosită pentru înlocuirea ionilor nedoriți din apă, întrebuințată pentru scopuri industriale, de ex. pentru micșorarea densității apei de alimentare a cazanelor cu aburi, cu scopul de a se evita crustele.

Din asemenea substanțe fac parte permutiții. Aceștia sunt silicați, obținuți pe cale artificială, care trimit în soluțiile apoase anumiți ioni. De ex. permutitul de Na, plasat într'o apă dură care conține Ca^{++} este înlocuit cu Na^{+} după schema

$$|\overline{\text{Permutit}}|Na^{+} + Ca^{++} + SO_4^{--} \rightarrow |\overline{\text{Permutit}}|\, Ca^{++} + 2Na^{+} + SO_4^{--}$$

face ca **apa să devină moale.**

Cărbunii activați, care se găsesc într'o atmosferă de aer, adsorb oxigen. Dacă după aceasta ei sunt cufundați în apă, ei se comportă conform cercetărilor lui Bruns și Frumchin [3]) asemenea unui electrod de gaz, dând OH^{-} solventului și încărcându-se **pozitiv.** Dacă un astfel de cărbune este încălzit până la 1000°

---

1) R. Mark, Z. Electroch. 20, 515 (1914).
2) M. M. Dubinin, Z. phys. ch. 155, 116 (1931).
3) B. Bruns și A. N. Frumchin, Z. phys. Ch. 141, 141 (1929).

într'o atmosferă de hidrogen, și apoi cufundat în apă, el cedează H^+ și se încarcă **negativ**. Sarcina electrică a cărbunelui influențează mult asupra proprietăților lui de adsorbție: cărbunele încărcat pozitiv (care a adsorbit oxigen) adsoarbe acizii, iar cărbunele încărcat negativ (care a adsorbit hidrogen) adsoarbe bazele.

In cazul adsorbției unei sări, se produce hidroliza după schema

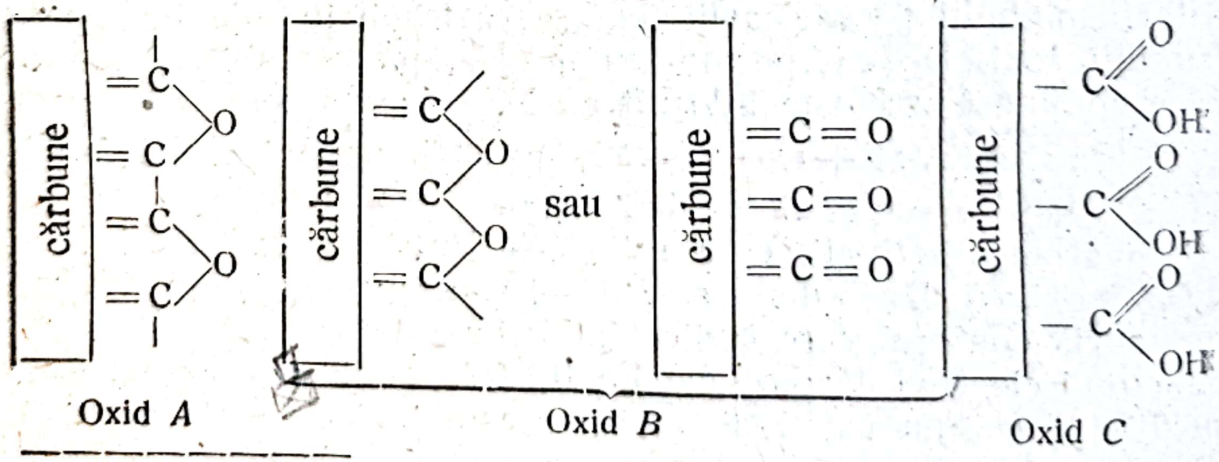
$$\boxed{\text{cărbune}^+}\,OH^- + Na^+ + Cl^- \rightarrow \boxed{\text{cărbune}^+}\,Cl^- + Na^+ + OH^-$$

$$\boxed{\text{cărbune}^-}\,H^+ + Na^+ + Cl^- \rightarrow \boxed{\text{cărbune}^-}\,Na^+ + Cl^- + H^+$$

și soluția capătă după adsorbție o reacție acidă sau alcalină.

Cercetările lui A. N. Frumchin [1]) și ale colaboratorilor săi au clarificat influența micilor cantități de platină asupra capacității de adsorbție a cărbunelui. S'a constatat că acest cărbune încărcat pozitiv, care adsoarbe anionii (Cl– din NaCl, soluția devenind alcalină) începe să-și piardă însușirile lui pozitive, când i se adaugă mici cantități de platină și devine încarcat negativ. Schimbarea sarcinii electrice a cărbunelui face să varieze însușirile lui de adsorbție și din soluțiile sărurilor neutre cărbunele începe să adsoarbă cationii, din care cauză soluția devine acidă.

Silov [2]) explică altfel particularitățile de adsorbție ale cărbunelui. Se știe [3]) despre cărbunii activați, obținuți la o temperatură moderată (500—600°) că adsorb substanțele alcaline din soluție; această proprietate dispare la o încălzire până la 1100°. Silov explică particularitățile de adsorbție ale cărbunilor prin formarea pe suprafață a următorilor oxizi:

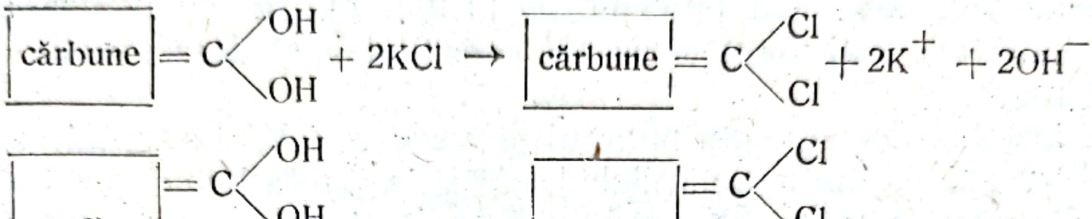


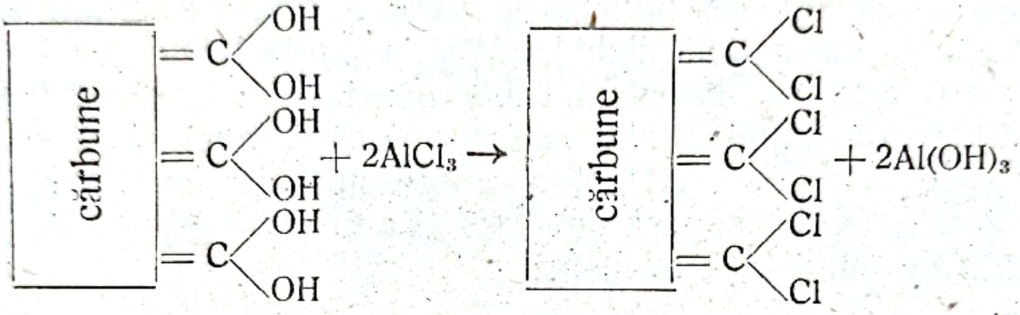
1) A. N. Frumchin, O. Zarubina și S. Levina, J. F. H. 2, 545 (1931).
2) N. A. Șilov și C. Cimutov, Z. phys. Ch. 13, 188 (1928); N. A. Șilov, K. Z. 52, 107 (1930); J. F. H. 2, 213 (1931); N. A. Șilov, E. Șatunovscaia și K. Cimutov Z. phys. Ch. 149, 211, 150 (1930).
3) J. Ogava, Bioch. Z. 161, 275 (1925); 102, 249 (1926).

Scanned with OKEN Scanner

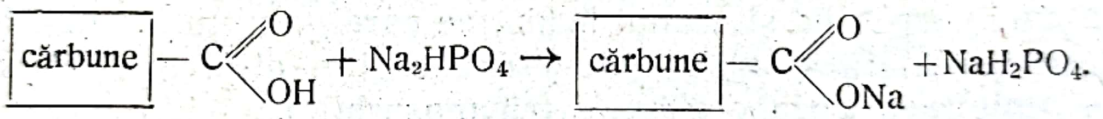
La temperaturi mari (până la 1000°) se formează oxizii *A* și *B*.

Primul oxid se obține numai la presiuni mici de oxigen, posedă însușiri bazice și adsoarbe acizii, dar nu produce hidroliza sărurilor. Al doilea oxid se formează la presiuni mari de oxigen și se găsește pe cărbuni activați, obținuți la temperaturi înalte. El posedă însușiri bazice, adsoarbe acizii și produce hidroliza sărurilor; hidratându-se întâi după schema:





Oxidul *C* se formează la încălzirea cărbunelui la temperatură joase (până la 500°), are caracter acid și produce o adsorbție hidrolitică a sărurilor.



Existența unei suprafețe oxidate se confirmă printr'o serie de experiențe. In chimia coloidală trebue întotdeauna avut în vedere la studiul însușirilor solurilor că suprafața particulei coloidale poate fi foarte des acoperită cu **compuși superficiali analogi.**

In ultimul timp au început să fie întrebuințați în tehnică, pentru adsorbția de schimb, așa numiții „permutiți ionici" [1]) de tipul rășinilor sintetice, care servesc la prepararea maselor plastice. Astfel, rășinile de tipul bachelitei au caracter acid, în timp ce aminoplastele au caracter bazic. Primele adsorb prin permutare cationii, celelalte — anionii. Adsorbția de schimb are o mare importanță pentru o întreagă serie de procese tehnologice, care necesită îndepărtarea ionilor și sărurilor nedorite din soluțiile apoase.

---

1) R. Griessbach, Beih, zur angew, Ch. 1939, Nr. 16; F. W. Weitz, Sugar Nr. 1, 26 (1943); Piscev Prom, U. R. S. S. 5—6, 70 (1944).

7. ADSORBȚIA MAI MULTOR SUBSTANȚE

Am cercetat până acum cazul adsorbției unei substanțe oarecare. In cazul adsorbției din amestecuri, fenomenul se complică [1]). In general, se poate spune, că la adsorbția a două sau a câtorva substanțe tensioactive se observă o deplasare reciprocă, din care cauză substanțele în amestec se adsorb mai prost decât dacă s'ar găsi în aceeași concentrație singure în soluție. Substanța a doua o deplasa cu atât mai puternic pe prima, cu cât concentrația ei în soluție era mai mare și cu cât capacitatea ei de adsorbție este mai mare.

Aceasta decurge din punctul de vedere al lui Langmuir și se observă atât la limita solid-lichid, cât și la limita lichid-gaz. Există totuși cazuri când se observă un fenomen invers. Unele substanțe se adsorb mai puternic din amestec decât atunci când se găsesc singure în soluție. Astfel, la limita apă-aer fenolul se adsoarbe dintr'o soluție apoasă de fenol și anilină mai puternic, decât soluția de fenol fără adausuri.

8. ADSORBȚIA ACTIVATĂ

Am cercetat cazul cel mai simplu al raportului între suprafața unui corp solid și a unui lichid, pe care l-am numit adsorbție. Dar la suprafață se mai poate produce și o disolvare obișnuită **(absorbție)** sau acțiune chimică **(chemosorbție).**

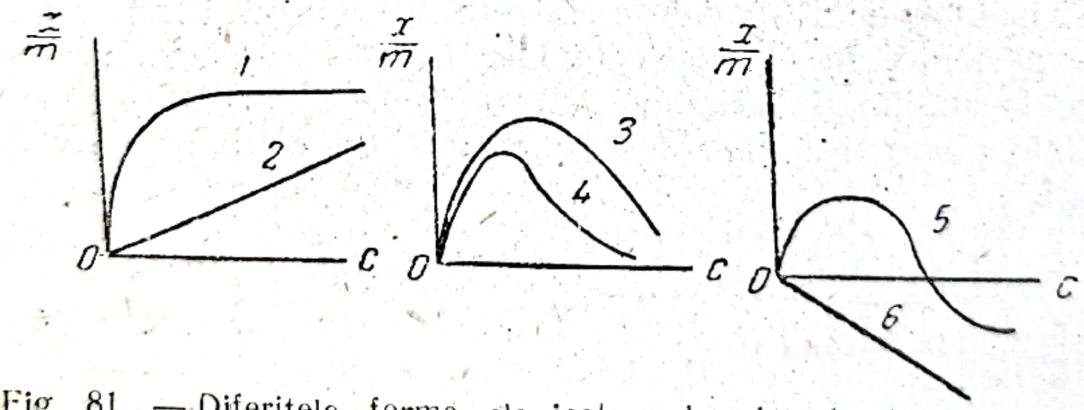


Fig. 81. — Diferitele forme ale isotermelor de adsorbție complexă.

Procesele enumerate decurg adesea paralel și se produc fenomene mai complexe, denumite adsorbție activată.

Isotermele reprezentate în fig. 81 ilustrează cât de variat

---

1) H. Freundlich, Kapillarchemie I, 276, 4 Aufl. 1930; L. Michaelis u. P. Rona, Bioch. Z. 15, 196 (1908); H. Freundlich u. M. Masius, van Bemmelen Festschrift 88, 1910; P. Rona u. K. Toth, Bioch. Z. 64, 293 (1914).

Scanned with OKEN Scanner

poate decurge fenomenul de adsorbție activată [1]) curba 1 reprezintă o isotermă ideală, care se supune ecuației lui Langmuir, curba 2 corespunde cazului când predomină fenomenul formării unei soluții solide (aplicabilitatea legii lui Henry), curbele 3 și 4 reprezintă așa numita anomalie a isotermelor; curba 5 reprezintă cazul trecerii unei adsorbții pozitive într'una negativă. De ex. la concentrațiile mici ale acidului acetic în toluen, cărbunele adsoarbe acidul pozitiv, iar la concentrații mari (0,40 g la 1 g de soluție) îl adsoarbe negativ. Curba 6 corespunde adsorbției negative. De ex. pielea [2]) și amidonul [3]) adsorb negativ zaharoza, dextroza, albumina din soluții apoase.

9. INFLUENȚA TEMPERATURII

Procesul de adsorbție decurge cu degajare de căldură. **Căldura de adsorbție** este egală cu variația energiei totale a sistemului la o adsorbție isotermă a unui gram mol/cm² de suprafață. In practică, căldura de adsorbție se raportează foarte des nu la un cm² de suprafață ci la 1 g de fază dispersă, iar în loc de un gram-mol se ia un gram.

Echilibrul de adsorbție depinde de temperatură și, ca la orice proces exotermic, se deplasează cu creșterea temperaturii înspre micșorarea adsorbției.

Considerațiile cinetice ale lui Langmuir duc la aceeași concluzie — scăderea adsorbției la urcarea temperaturii, ceeace s'a confirmat experimental. Există totuși date experimentale, care pledează pentru o mărire a adsorbției la o oarecare urcare a temperaturii. In soluții, o astfel de mărire a adsorbției cu creșterea temperaturii se poate explica prin mărirea activității moleculelor, sau prin variația altor însușiri ale substanței disolvate cu temperatura [4]).

Deoarece procesul de disolvare și unele reacții chimice au un coeficient de temperatură negativ, însuși procesul adsorbției activate poate crește cu temperatura.

Este indispensabil de a menționa, că în strânsă legătură cu fenomenul de adsorbție sunt unele fenomene ale catalizei hetero-

---

1) Wo. Ostwald u. R. Izaguirre, K. Z. 30, 279 (1922).
2) R. O. Herzog, Z. physiol. Ch., 57, 315 (1908); R. O. Herzog u. I. Adler, K. Z., 2, II. Supplh. (1908).
3) Berzeller, Bioch. Z. 90, 290 (1918).
4) L. K. Lepin și E. E. Polocinscaia. Koll. J. 1, 239 (1935); V. P. Mișin și G. V. Strahova, Koll. J. 2, 317 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

gene. După cum a arătat Taylor, și în cazul catalizei nu ia parte întreaga suprafață a catalizatorului, ci numai unele regiuni active. La un catalizator de nichel metalic, utilizat la hidrogenarea uleiurilor, suprafața activă reprezintă numai 1% din suprafața totală.

10. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ A CORPURILOR SOLIDE

In capitolul consacrat adsorbției la limita fază solidă-gaz, am întâmpinat dela început dificultatea de a determina pe cale experimentală legătura fenomenelor de adsorbție cu variația tensiunii superficiale a corpului solid. Totuși, există metode indirecte de determinare a acestei tensiuni, ca de ex.: determinarea solubilității, a tensiunii de vapori [ecuația lui Thomson (76), (78) și tab. 20].

Drept asemenea însușire poate servi măsurarea durității suprafeței, căci duritatea se determină prin travaliul care trebue cheltuit pentru ca, prin sgâriere, să se distrugă stratul superficial al solidului (duritate sclerometrică).

Din cercetătorii noștri au îndreptat atenția asupra acestui fapt Weinberg (1903) și Cuznețov (1927) [1]; Rebinder [2]) a întreprins cercetarea fenomenelor de adsorbție pe corpurile solide din punctul de vedere al variației durității sclerometrice.

Adsorbția este legată de orientarea particulelor, iar suprafețele formate din molecule polare adsorb bine moleculele polare și mult mai slab pe cele nepolare. Deaceea suprafețele unor asemenea substanțe ca sticla, gipsul, calcitul (suprafețe polare) adsorb mai bine din lichidele nepolare substanțe capilar-active, ca de ex. acizii heptilic, butiric, valerianic și alcoolii, decât hidrocarburile (ulei de vaselină) și adsorb mult mai rău din lichide polare (apa), căci moleculele polare ale apei, orientându-se pe suprafața polară solidă, o ocupă și nu lasă loc pentru moleculele substanțelor tensioactive. Fenomenul invers se observă în cazul când corpul solid este compus din molecule nepolare (grafitul); atunci adsorbția substanțelor capilar-active decurge mai bine din lichidele polare (soluțiile apoase).

Cercetarea variației durității confirmă starea de fapt ex-

---

1) V. D. Cuznețov, J. P. F. 6, I, 33 (1930); Z. Phys. 42, 302 (1927); 44, 226 (1927); 52, 420 (1929).

2) P. A. Rebinder. Cercetarea fizico-chimică a suspensiilor tehnice, M. 144, 1933; P. A. Rebinder, Cercetări în domeniul fenomenelor superficiale, M. 251 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

primată mai sus. Gipsul și calcitul se mărunțesc mai bine la imbibarea cu soluții hidrocarbonate de substanțe tensioactive, iar grafitul — la imbibarea cu soluții apoase.

Considerațiile expuse asupra durității și variației ei au, înafară de un interes teoretic, și o mare importanță practică. In tehnică e foarte des nevoie de a mărunți o substanță prin frecare, măcinare, pilire. In unele cazuri avem interes ca procesul să decurgă cât se poate de repede, în alte cazuri, dimpotrivă, acest proces ne stânjenește. Punctul de vedere exprimat mai sus ne permite să conducem aceste procese după dorința noastră, folosind cunoașterea dependenței durității de adsorbția substanțelor tensioactive.

11. ADSORBȚIA GAZELOR

După cum a arătat Fontano încă din anul 1777, suprafața corpului solid, venind în atingere cu faza gazoasă, adsoarbe gazul. Mai târziu, a fost observat un paralelism între adsorbția gazului și ușurința cu care se lichefiază. Există o serie de excepții dela această regulă; de ex., Claude (1914) a arătat că hidrogenul se adsoarbe incomparabil mai puternic decât neonul, deși primul se lichefiază la o temperatură mai joasă. Până în anul 1916, adsorbția era privită ca o comprimare a gazului la suprafață și se presupunea că densitatea la suprafață este maximă și scade treptat până la cea normală. In anul 1916 Langmuir a dat o intrepretare nouă a fenomenului de adsorbție, care a jucat un mare rol în elaborarea teoriei acestui fenomen. Suprafața adsorbantului este compusă, după părerea lui Langmuir, din regiuni elementare, care includ un număr mic de atomi. Asemenea domenii elementare au valențe reziduale, care, fiind forțe chimice, acționează la o distanță foarte mică, egală cu dimensiunile moleculare (10^{-8} cm). Aceste forțe atrag și rețin la suprafață moleculele substanței adsorbite. O asemenea interpretare a forțelor de adsorbție duce, în primul rând, la formarea imaginii despre stratul de adsorbție monomolecular și, în al doilea rând, la aceea că adsorbția nu se produce pe toată suprafața, ci numai în locuri determinate, active, unde există valențele reziduale, de care s'a vorbit mai sus. Presupunându-se că moleculele adsorbite nu se influențează una pe cealaltă a fost dedusă ecuația, care ne este cunoscută

$$Q = Q_{\infty} \frac{c}{A+c}.$$

Adsorbția decurge cu un efect termic pozitiv, după cum se vede din datele indicate în tabela 30 pentru adsorbția vaporilor și gazelor pe cărbunele de lemn [1]).

Echilibrul de adsorbție trebue să atingă, conform legii lui Le Chatelier, valori mai mari la temperaturi scăzute, decât la temperaturi ridicate.

In fig. 82 sunt date o serie de isoterme de adsorbție a CO de către cărbunele de cocs la diferite temperaturi. Din figură

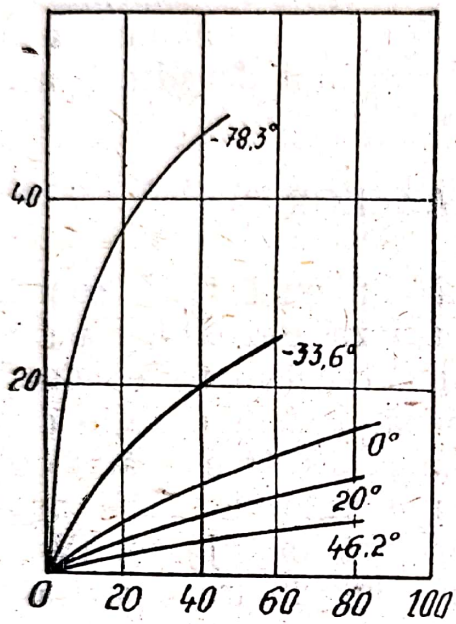


Fig. 82. — Isoterma adsorbției CO pe cărbunele de cocs la diferite temperaturi.

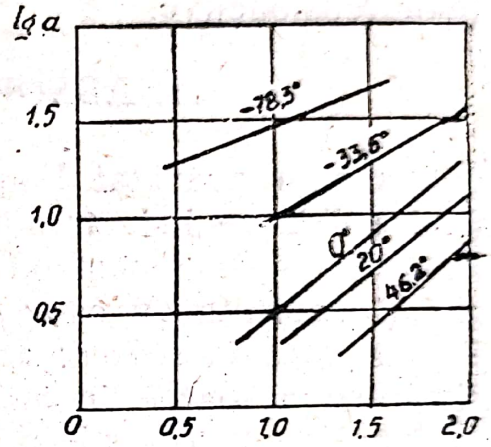


Fig. 83. — Isoterma adsorbției CO pe cărbune la diferite temperaturi în coordonate logaritmice.

se vede că la creșterea temperaturii, cantitatea de substanță adsorbită scade într'adevăr și ascendența curbei de adsorbție devine mai puțin bruscă.

Din dreptele din fig. 83, în care aceleași isoterme de adsorbție ale CO de către cărbune de cocs sunt reprezentate în coordonate logaritmice, se vede cât de bine satisfac curbele, reprezentate în fig. 82, formula lui Freundlich.

La adsorbția gazelor, înafara scăderii obișnuite a adsorbției cu mărirea temperaturii, există și cazuri de mărire a adsorbției cu temperatura [2]). Acest fenomen denotă două procese: adsorbția obișnuită, care scade la urcarea temperaturii și adsorbția

1) F. G. Keyes a. M. J. Marschall, J. Am. Ch. Soc. 49, 156 (1927).
2) P. A. Rebinder, Cercetarea fizico-chimică a suspensiilor tehnice, M. Frumchin, J. F. H. 3, 106 (1932); M. Dubinin, Principiile fizico-chimiei la tehnica adsorbției 179 (1935).

activată, care crește cu temperatura. Pentru activarea moleculelor este necesară o cheltuire de căldură (creștere de temperatură) pentru ruperea moleculelor. De ex. O_2 și H_2 se desfac în atomi; în mod analog, moleculele mai complexe se desfac în radicali (Pollany). După o asemenea desfacere se produce adsorbția. Atunci procesul de adsorbție decurge, apropiindu-se de echilibru și viteza lui este mai mare, la temperaturi înalte, decât la cele joase.

Tabela 30

Cantitatea de calorii calculată la 1 mol de substanță adsorbită

Substanța adsorbită	Calorii
cter sulfuric	7250
amoniac	6456
bioxid de carbon	5450
metan	4600

La adsorbție, energia se cheltuește pentru atracția moleculelor ce se adsorb; au fost făcute încercări de a se calcula, cunoscând căldura de adsorbție, presiunea care se poate produce, cheltuind această energie. Nuttig [1]) a efectuat un astfel de calcul pentru apă, adsorbită la suprafața anhidridei silicioase și a găsit o presiune egală cu 17.410 atm.

Nu toată cantitatea de gaz adsorbit este la fel de solid legată de suprafață. Astfel, Neuhausen și Patrik [2]) au arătat că ultimele cantități de apă adsorbită (4,8%) pe SiO_2 nu sunt cedate nici în vid la o încălzire până la 300° timp de 6 ore. Adsorbția gazelor nu se limitează numai la un strat monomolecular, ci la presiuni mari poate merge și mai departe, formând un înveliș din câteva straturi [3]).

Dintre substanțele care se întrebuințează pentru adsorbția în faza gazoasă, trebue indicat cărbunele, în special cărbunele

1) P. G. Nuttig, J. Phys. Ch. 31, 531 (1927).
2) W. A. Patrik a. F. V. Grimm, J. Am. Ch. Soc. 43, 2144 (1921); B. Neuhausen, J. Am. Ch. Soc. 43, 1844 (1921).
3) F. G. Keyes a. M. J. Marschall, J. Am. Ch. Soc. 49, 156 (1927).

activ, și gelul de silice. Dintre aplicările cărbunelui ca adsorbent vom indica aplicarea lui la măștile contra gazelor și în tehnică, pentru captarea fracțiunilor ușor volatile de țiței, la separarea lor odată cu gazele din sonde.

Silicea având o mare afinitate pentru apă, servește pentru adsorbirea vaporilor de apă, adică pentru uscarea gazelor [1]). Insușirile SiO_2, formarea și activarea lui pentru obținerea unui adsorbant cât mai bun, au fost cercetate detaliat de A. P. Ocatov [2]). Din motivul indicat mai sus, un deshidratant foarte bun este oxidul de aluminiu. Inafară de adsorbanții simpli, pe care i-am amintit mai sus, se pot întrebuința și amestecuri, de ex. cărbunele cu SiO_2 [3]), cărbune cu oxid de aluminiu [4]).

Actualmente, teoria adsorbției este supusă unei prelucrări foarte detaliate: locul de frunte îl ocupă problema naturii forțelor de adsorbție, care, după cum s'a reușit a se stabili, au un caracter electric [5]).

Lucrări ample pentru cercetarea adsorbției în faza gazoasă au fost efectuate de N. Șilov și elevii săi.

12. CONDENSAREA CAPILARĂ

La adsorbția vaporilor și gazelor de către pulberi sau corpuri poroase la o temperatură mai joasă decât cea critică, se observă, înafară de adsorbție, și condensarea capilară. Se numește condensarea capilară condensarea vaporilor în capilare. Procesul care duce la condensarea capilară se poate închipui sub forma următoare (fig 84). La presiuni mici de vapori se stabilește un echilibru de adsorbție cu stratul monomolecular al lui Langmuir la presiunea P_1. Dacă vom plasa acum suprafața cu stratul de adsorbție într'un spațiu cu o presiune de vapori mai mare P_2, de ex., a vaporilor de apă, va începe o distilare isotermică

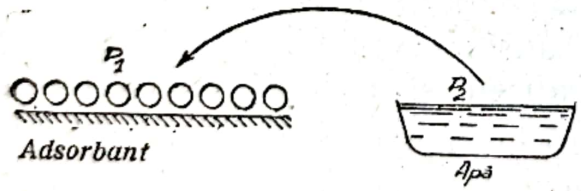


Fig. 84. — Distilarea isotermică.

---

1) Williams, J. Soc. Ch. Ind. 49, 97 (1924); E. L. Capelevici și N. I. Troițcaia, J. P. H. 9, 673 (1936).
2) A. P. Ocatov, J. P. H. 2, 21 (1921).
3) N. Șilov, M. M. Dubinin și S. Tronov. J. R. F. H. O. 61.1765 (1929).
4) E. V. Alexeevschi și G. Moscvin, J. O. H. 6, 839 (1936).
5) B. V Ilin, Forțele moleculare și natura lor electrică M. 1935; Mac Benn, Adsorbția gazelor și a vaporilor de către corpurile solide M. 1934.

Scanned with OKEN Scanner

a apei la suprafaţa adsorbantului, până când presiunea vaporilor deasupra adsorbantului şi deasupra soluţiei apoase (presiunea de echilibru P_2) vor deveni egale, ceeace va duce la formarea pe suprafaţă a unui strat polimolecular, ale cărui molecule exterioare se vor găsi în echilibru cu presiunea de vapori P_2. In prezenţa spaţiilor capilare, pe suprafaţa lor se formează straturi polimoleculare, care împreunându-se cu cele învecinate, formează meniscuri concave cu raze mici (fig. 85). Pe aceste meniscuri continuă să decurgă condensarea vaporilor la o mărire treptată a presiunii de vapori, după cum urmează din ecuaţia lui W. Thomson,

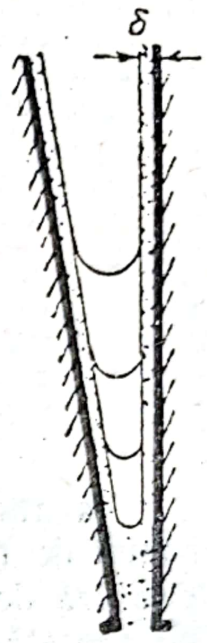


Fig. 85. Condensarea capilară.

XVI. UMECTAREA

1. SUPRAFEȚE LIOFILE ȘI LIOFOBE

La atingerea unui corp solid cu un lichid se observă fenomenul de **umectare** (Quinke, 1877), care constă în aceea că o picătură de lichid situată pe suprafața corpului solid se întinde pe această suprafață (fig. 86). Unghiul θ format de suprafața

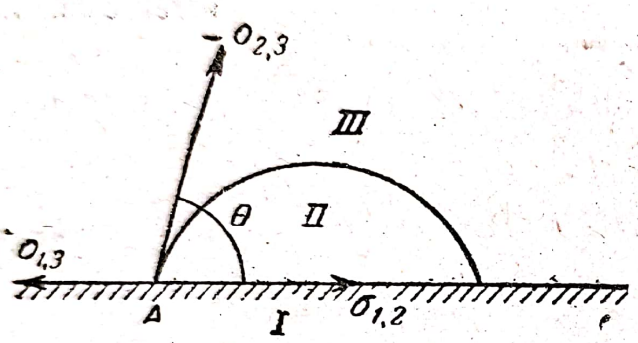


Fig. 86. — O picătură de lichid situată pe suprafața unui corp solid pe care-l udă.

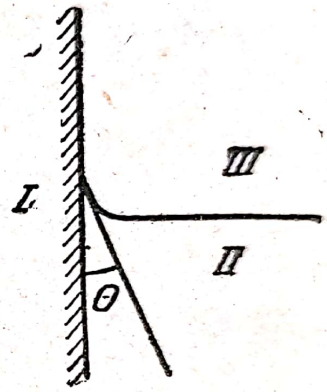


Fig. 87. — Umectarea unei plăci cufundată într'un lichid.

picăturii cu suprafața corpului solid se numește **unghi de margine**. Un fenomen analog se produce și la cufundarea unei plăci solide în lichid (fig. 87).

Acest fenomen se poate pune ușor în legătură cu energia superficială (tensiunea superficială) la limita a trei faze.

In fig. 86 se dă secțiunea transversală a picăturii de lichid II, situată la suprafața corpului solid I într'o atmosferă de gaz sau de lichid III, nemiscibil cu lichidul II. De ex., corpul solid (I) este sticla, lichidul (II) — apa și lichidul sau gazul (III) — o hidrocarbură sau aerul. La limita acestor trei faze vor avea loc următoarele tensiuni superficiale: între fazele I și II — $\sigma_{1,2}$ între fazele I și III $\sigma_{1,3}$; între fazele II și III — $\sigma_{2,3}$. Atunci, aceste trei forțe fiind aplicate fiecărui punct al perimetrului picăturii vor produce deplasarea lichidului pe suprafața corpului

solid și când se va stabili echilibrul, adică atunci când lichidul va înceta de a curge, valorile lor se vor găsi în următoarea relație (Thomas Jung, 1805):

$$\sigma_{1,3} = \sigma_{1,2} + \sigma_{2,3} \cdot \cos\theta \qquad (102)$$

Din ecuația (102) se vede că se poate compara capacitatea de umectare a două lichide (II și III) sau a unui lichid și a unui gaz (dacă III este un gaz) și considera cos θ ca o măsură pentru umectarea selectivă.

Studiul umectării dă posibilitatea de a aborda studiul însușirilor corpurilor solide și interdependența suprafeței solidului și a lichidului înconjurător.

Moleculele lichidului pot fi puternic atrase de moleculele solidului (adeziune), din care cauză lichidul se întinde pe suprafață (fenomenul umectării); în acest caz se poate spune că există o mare afinitate între lichid și corpul solid. Dimpotrivă, dacă forțele de atracție între moleculele lichidului și solidului sunt mici, mult mai mici decât între moleculele lichidului (coeziunea), atunci lichidul nu udă suprafața.

In primul caz vom denumi corpul solid — liofil, iar în al doilea — liofob.

In cazul unui solid liofil avem

$$\cos\theta > 0 \; ; \; \theta < 90^0 \text{ și } \sigma_{1,2} < \sigma_{1,3} \cdot$$

In cazul unui solid liofob:

$$\cos\theta < 0 \; ; \; \theta > 90^0 \text{ și } \sigma_{1,2} > \sigma_{1,3} \cdot$$

In fig. 86 se arată situația când picătura de lichid se găsește pe un solid liofil față de picătură, întreg sistemul găsindu-se în mediul III (gaz sau lichid), față de care solidul este liofob. O situație inversă, când solidul este liofil față de lichidul III și liofob față de lichidul II, este reprezentată în fig. 88.

Din punct de vedere al structurii polare a moleculelor, situațiile citate se pot reprezenta în felul următor:

Situația dată în fig. 86: solidul I — un dipol (sticla), lichidul II (apa) — un dipol, lichidul III (gazul) — nepolar. Ca o urmare a acestora se produce orientarea moleculelor lichidului II pe suprafața solidului I și lichidul udă suprafața.

Situația din fig. 88: solidul I — un dipol, lichidul II — nepolar; lichidul III — un dipol. Deaceea, moleculele lichidului III,

Scanned with OKEN Scanner

orientându-se, se întind pe suprafaţa solidului, iar moleculele lichidului nepolar sunt inerte, din care cauză se produce un aflux sub picătura II şi marginile picăturii se întorc înspre interior. Dacă însă solidul I nu este polar (parafina), lichidul II — un dipol, iar lichidul III — nepolar, atunci se observă acelaş tablou ca şi în fig. 88.

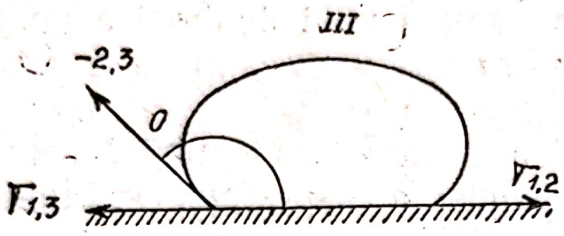


Fig. 88. — O picătură de lichid situată pe suprafaţa unui corp solid pe care nu-l udă.

In tabl. 31 sunt date caracteristicele gradului de umectare a corpurilor solide cu apă la limita cu aerul, mărimea caracteristică fiind unghiul θ.

Trebue menţionat că suprafaţa solidelor polare poate fi foarte des acoperită cu un strat de adsorbţie de aer. In acest caz, lichidul care o udă nu poate pătrunde îndată la suprafaţa liofilă şi se obţine o imagine greşită asupra liofiliei corpului solid. De exemplu, turba este hidrofilă, dar turba uscată nu se umectează instantaneu cu apa; acelaş fenomen se observă şi la roce.

Tabela 31

Umectarea corpurilor solide cu apa la limita cu aerul (după Rebinder)

Solidele	θ	Solidele	θ
cuarţul	0°	grafit de Ceylon . . .	55-60°
malachitul	17°	talcul	69°
ceritul	33°	sulful	78°
galena	47°	parafina	106°

Fenomenele de adsorbţie schimbă mult capacitatea de umectare a suprafeţei solidului. De ex., dacă pe suprafaţa malachitului, calcitului ($CaCO_3$), în petrol, se plasează o picătură de apă, atunci, din cauza hidrofiliei acestor materiale, apa se întinde. Dacă însă se disolvă în prealabil în petrol acid oleic, iar apoi se introduce picătura de apă, nu se va observa nicio umectare. Acidul oleic, adsorbindu-se din petrol pe calcit se dispune cu grupa polară COOH pe suprafaţa polară a calcitului şi radi-

calii hidrocarbonați dispuși la exterior fac ca suprafața să fie hidrofobă. Un fenomen analog, dar în ordine inversă, se observă dacă se introduce o picătură de petrol pe o placă de calcit în apă.

Din ecuația (102) urmează că toate lichidele cu tensiune superficială mică udă bine suprafața unui solid.

Fenomenele de umectare au fost studiate amănunțit de Rebinder [1]), Harkins ș. a.

Cercetarea proprietăților mecanice ale lichidelor, care umectează solidele lângă suprafața corpului solid, a arătat că stratul de lichid suferă schimbări la o distanță considerabilă de suprafața de separație. Hardy și Nottage [2]) (1928) au arătat că un cilindru de oțel cu baza foarte bine șlefuită nu poate fi adus în atingere perfectă cu o placă șlefuită — între ele va rămâne întotdeauna un spațiu de 40.000 Å, la care se oprește cilindrul Dacă se adaugă greutăți pe cilindru, acesta se lasă întrucâtva în jos, dar după îndepărtarea încărcăturii el se ridică din nou până la poziția anterioară.

O serie de lucrări în aceeași direcție, dar mult mai complecte, au fost efectuate de Dereaghin [3]), care a arătat că lângă placa șlefuită de sticlă se găsește un strat de apă cu o grosime de 0,075 μ, care posedă întocmai ca un corp solid, un modul de deplasare. Studiind proprietățile acestor straturi lichide, s'a arătat acțiunea lor de spintecare [4]). De ex. dacă se face o incizie într'o placă de mică cu un ascuțiș de briciu și se introduce în fanta obținută o picătură de apă, aceasta, pătrunzând în interior, lărgește și adâncește fanta, (B. Dereaghin) asemănător unui corp solid.

Pe baza celor spuse se poate trage o concluzie importantă. Dacă se transformă corpul solid într'un praf și se introduce într'un lichid care-l umectează, atunci particulele separate vor fi despărțite una de alta prin straturi de lichid, legate solid de ele. Din această cauză sistemele disperse liofile — suspensiile — vor fi stabile. Ele vor fi menținute în stare de suspensiune de sfera apoasă înconjurătoare.

---

1) P. Rebinder, K. Z. 65, 268 (1933); P. Rebinder, M. Lipeț și M. Rimscaia, K. Z. 66, 40, 212 (1934). P. Rebinder, Cercetări în domeniul fenomenelor superficiale. O. N. T. I, 1936.

2) W. Hardy a M. Nottage, Proc. Roy. Soc. London (A), 118, 209 (1928).

3) B. V. Dereaghin, J. F. H. 3, 29 (1932); 5, 379 (1934); B. V. Dereaghin și M. M. Cusacov, Izv. A.N. U.R.S.S. OMEN, 743 (1936).

4) B. V. Dereaghin și E. Obuhov Koll. J. I. 385 (1935); Izv. AN. U.R.S.S. OMEN 743, (1936); B. V. Dereaghin și M. M. Cusacov Izv. AN. U.R.S.S OMEN, 746 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

In sistemele liofobe, aceasta nu se va observa. Inafară de aceasta, rezerva de energie superficială a sistemelor liofile $A_1 = S_0\sigma_{1,2}$ va fi mai mică decât la sistemele liofobe $A_2 = S_0\sigma_{1,3}$, ceeace indică deasemenea marea stabilitate a sistemelor liofile. Particulele disperse ale sistemelor liofobe se împreunează ușor — **coagulând** sub formă de **agregate.** Particulele liofile, sunt înconjurate de o sferă lichidă și se împreunează greu prin suprafețele lor. Soliditatea învelișului lichid scade treptat dela suprafața solidului spre interiorul lichidului. Față de apă, corpurile solide pot fi împărțite în **hidrofobe** și **hidrofile.** Din cele hidrofobe fac parte metalele, parafina, cărbunele, iar din cele hidrofile — hidrații metalelor, oxizii, silicații, celuloza. Față de hidrocarburi (uleiuri) sunt liofile: metalele, combinațiile sulfuroase, cărbunele; și liofobe: hidrații, oxizii, silicații ș. a.

Moleculele sau radicalii se pot orienta pe suprafața unui lichid în funcție de limita fazei cu care s'a format această suprafață. Această orientare se menține și la trecerea lichidului în stare solidă (răcire). Experiențele lui Devaux [1]) au confirmat aceasta pentru ceară și naftalină, care fiind topite și răcite în aer dădeau o suprafață hidrofobă, pe când suprafața obținută la limita cu apa era hidrofilă. Pcelin [2]) a arătat că suprafața părului este hidrofobă atunci când însăși substanța este hidrofilă. Suprafața gelatinei obținută la limita cu aerul este hidrofobă. In mod analog, suprafața acidului stearic, obținută la limita cu aerul, este hidrofobă, iar la limita cu sticla — hidrofilă [3]).

2. CĂLDURA DE UMECTARE

Udarea suprafeței corpului solid este însoțită de eliminarea de căldură, ceeace a observat Pouglier la pulberi, încă în anul 1822; ulterior, au mai fost efectuate foarte multe cercetări în această direcție (Chapuis, 1833), dar nu s'a obținut o imagine clară asupra cauzei acestui fenomen. Actualmente s'a stabilit legătura între căldura de umectare și micșorarea energiei superficiale totale a sistemului [4]).

---

1) A. Marcellin, Soluțiile superficiale 124 ONTI, 1936.
2) V. Pcelin, Koll. J. 2, 247 (1936); 4,241 (1938); 5, 721 (1939).
3) N. S. Balaſuev, A. V. Dumanschi și T. F. Ilinschi, Koll. J. 7, 407 (1941).
4) W. Patrik a. F. V. Grimm, J. Am. Ch. Soc. 43, 2144 (1921); L. F. Browne a. I. H. Mathews I. Alexander, Colloid Chemistry, I. 450 (1926); A. V. Kiselev, usp. chim. 9, I (1940); A. V. Dumanschi, Ja. F. Mejenin și E. F. Necreaci, Koll. J. 9, 355 (1947).

Scanned with OKEN Scanner

La umectare, energiile superficiale la suprafețele de separație solid — gaz și lichid — gaz dispar și sunt înlocuite cu energia superficială solid — lichid, al cărei rezultat este căldura eliminată. Deoarece energia superficială se raportează la unitatea de suprafață, se numește **căldură de umectare**, căldura care se elimină la umectarea unui cm^2. Căldura de umectare a unui $cm.^2$ oscilează între 10^{-3} și 10^5 calorii. Deoarece căldura de umectare determină variația tensiunii superficiale la limita între două faze, prin această căldură se poate determina însuși procesul: cu cât corpul se umectează mai bine, cu atât efectul termic este mai mare; cu cât căldura de umectare este mai mare, cu atât suprafața este mai liofilă. La suprafețele netede este ușor de a caracteriza umectarea, studiind unghiul de margine. Pentru pulberi, determinarea unghiului de margine este mult mai grea; în acest caz se determină căldura de umectare a unui gram de praf.

In tab. 32 sunt date valorile căldurii de umectare a diferitelor pulberi cu apă (lichid polar) și cu benzen (lichid nepolar).

Tablou 32

Valorile căldurilor de umectare a diferitelor pulberi cu apă și benzen[1])

Substanța	Căldura de umectare în calorii		
	apă Q_1	benzen Q_2	$\frac{Q^1}{Q_2}=\frac{q^1}{q_2}=\beta$
cărbune	11,2	30,0	0,37
cărbune din zahăr . . .	5,9	16,0	0,37
cărbune animal	9,3	30,7	0,30
norit	7,6	22,3	0,34
grafit	1,7	1,72	0,98
SiO_2	11,1	6,1	1,82
SiO_2 cu un alt grad de dispersiune	9,1	4,4	2,00

Din datele acestei tabele se vede că:

1) pulberile hidrofobe dau o căldură de umectare mai mare cu benzenul, iar cele hidrofile cu apa;

---

1) M. E. Lipeț și M. M. Rimscaia, J. F. H. 1, 703 (1930).

2) căldura de umectare depinde de gradul de dispersiune, de ex. cărbunele — 11,2, iar cărbunele din zahăr — 5,9 ;

3) este foarte practic de a caracteriza însușirea suprafeței, care se umectează prin raportul $\frac{Q_1}{Q_2} = \beta$ (pentru pulberi hidrofobe $\beta < 1$, pentru cele hidrofile $\beta > 1$) (Rebinder);

4) mărimea β depinde foarte puțin de gradul de dispersiune și din acest motiv este practică pentru caracterizarea suprafeței.

Din cele ce urmează se vede clar că β nu depinde de dispersiune: să presupunem că sistemul dispers are o suprafață totală S; căldura de umectare a unui cm² de suprafață cu apă este egală cu q_1, iar cu benzen cu q_2 cal. Atunci $Q_1 = S.q_1$ și $Q_2 = Sq_2$; împărțind expresiile una la alta, vom avea:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{q_1}{q_2} = \beta$$

adică raportul căldurilor de umectare a unui cm² de suprafață a prafului.

Unghiul de umectare se schimbă prin adăugarea la lichid a unor substanțe tensioactive, care, adsorbindu-se la suprafață și orientând radicalii lor, schimbă liofilia suprafeței. Prin adăugarea substanțelor tensioactive se schimbă căldura de umectare deoarece aici va participa și căldura de adsorbție a substanței adăugate[1]). De ex., căldura de umectare a unui gram de praf de cărbune[2]) cu apă este egală cu 3,0 cal.; cu o soluție de 0,1 moli alcool isopropilic — 5,4 cal; hidrofilia cărbunelui crește la adsorbție; determinările analoage, făcute cu amidonul, dau rezultate inverse — hidrofilia amidonului scade la adsorbția alcoolului.

Introducând în mercur pulberi fine, pe care Hg nu le udă deloc, Parkes a observat o adsorbție de căldură corespunzătoare energiei de formare a suprafeței mercurului lângă suprafața pulberii [vezi ecuațiile (71) și (73)].

3. FLOTAȚIA

Să introducem în apă o substanță hidrofobă măcinată, de ex. cărbune și să turnăm pe suprafața apei un strat de hidro-

1) P. A. Rebinder, Izv. Voron. SHI Colloqvium de chimie coloidală, Ianuarie, 1929, pag. 28; Z. phys, Ch. 142, 282 (1929); 111, 444 (1924).

2) B. V. Ilin, V. Semencenco și V. Ivanov, Z. phys. Ch. 165, 382 (1938).

Scanned with OKEN Scanner

carbură lichidă; de ex. benzen și să agităm bine. In acest caz particulele de cărbune hidrofobe dar benzofile, ajungând la suprafața de separație a picăturilor de benzen cu apa, vor fi umectate de benzen și deplasate din faza apoasă în faza benzenică, așa cum este reprezentat în fig. 89. Când vom opri agitarea, ele se vor deplasa împreună cu picăturile de benzen, la stratul superior al lichidului. Dacă vom lua în această experiență, în locul pulberii hidrofobe de cărbune, un praf hidrofil de argilă, nu se va observa fenomenul de trecere a prafului în benzen, căci particula de argilă, care a nimerit la limita între cele două faze, fiind umectată de apă va fi atrasă spre faza apoasă, așa cum se vede în fig. 90.

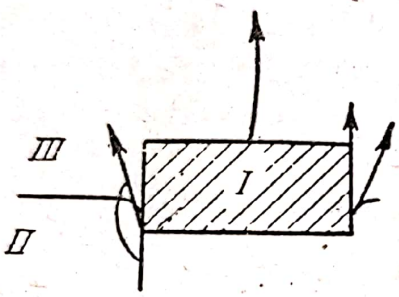


Fig. 89. — O particulă care nu este udată de lichidul II.

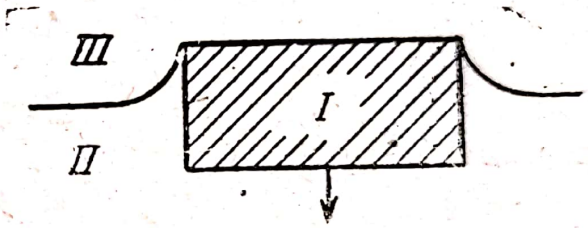


Fig. 90. — O particulă care este udată de lichidul II.

Pentru o mai clară înțelegere să facem următoarea experiență: amestecăm praf de cărbune cu praf de argilă și introducem amestecul într'o eprubetă, în care turnăm mai întâi un strat subțire de benzen, iar apoi un strat mai mare de apă; scuturăm bine eprubeta și lăsăm să se depună. Când lichidul se va decanta și se vor forma două straturi, cel de sus va conține tot praful de cărbune, iar cel de jos — stratul apos — o suspensie de argilă. Această experiență se explică destul de simplu, pe baza celor expuse mai sus.

Pentru ca să arătăm că în experiența de față greutatea specifică a prafului nu are importanță, să luăm în locul benzenului, care este ușor, cloroformul care este greu. După scuturare se va face separarea, praful de cărbune trecând în stratul de jos cu cloroform, praful de argilă în stratul superior — apos.

Fenomenul descris se folosește în tehnică pentru separarea prafurilor hidrofobe de cele hidrofile și se numește flotație. Folosindu-se flotația, se pot îmbogăți minereurile sulfuroase, care conțin o mare cantitate de gangă (silicați). Pentru aceasta, minereul se macină; se obține un praf, care constă dintr'un a-

mestec de granule de sulfuri și silicați. Prin agitarea energică a prafului cu apa, căreia i se adaugă o cantitate mică de substanță uleioasă, insolubilă în apă, se produce același fenomen ca și în experiența noastră cu cărbunele și argila: praful hidrofil de silicat se adună în apă, iar praful hidrofob de sulfură se ridică la suprafață, odată cu uleiul. Pentru o mai bună plutire și separare a minereului flotat toată masa se înspumează. Atunci bulele hidrofobe de gaz, lipindu-se de minereul hidrofob, umectat de un lichid hidrofob, fac ca praful de minereu să spumege ușor și astfel el se și culege odată cu spuma, care se poate lesne îndepărta [1]).

1) P. A. Rebinder și a. Fizico-chimia proceselor de flotație, M. 1933.

XVII. SARCINA ELECTRICĂ LA LIMITA ÎNTRE DOUĂ FAZE

1. POTENȚIALUL ELECTROTERMODINAMIC

Prin introducerea unui metal în soluția unei sări a acestui metal, odată cu presiunea osmotică p se formează, la limita metalului cu lichidul, o diferență a potențialului. Valoarea acestui **potențial electrotermodinamic** ε, se supune legii lui Nernst, dedusă pe baza principiilor termodinamicei:

$$\varepsilon = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{P}{p} \text{ volți}, \qquad (103)$$

unde P este presiunea electrolitică de disolvare a metalului, R — constanta gazelor, egală cu 8,313 waţi — secunde, T — temperatura absolută, n — valența ionului și F=96.490 coulombi. Potențialul ε, calculat în volți, după cum se vede din ecuația (103), depinde de concentrația ionilor metalului din care e făcut electrodul (dacă electrozii sunt de zinc, atunci el depinde de ionii Zn^{++}) deoarece presiunea osmotică P este direct proporțională cu concentrația. In cazurile când $P > p$, potențialul metalului este negativ; când însă $P < p$ — potențialul este pozitiv. Pentru hidrogen P=24; deaceea, la concentrații mici de ioni de H^+, electrodul de hidrogen are semnul negativ. La argint, $P=10^{-12}$, la aur $P=10^{-24}$; adică de fapt la concentrațiile cele mai mici de ioni de Ag^+ și Au^{+1}, care se găsesc întotdeauna în soluție, potențialul metalului este încărcat pozitiv, ceeace coincide perfect cu observațiile.

2. STRATUL DUBLU AL LUI HELMHOLZ

In soluția electrolitică a metalului, atomii lui trecând în stare de ioni, capătă o sarcină pozitivă și se dispun sub formă de strat lângă suprafața metalului, încărcată negativ, fiind atrași de forțe electrostatice. Se obține un dublu strat electric de echi-

Scanned with OKEN Scanner

libru, de tipul unui condensator, care se numește stratul dublu al lui Helmholz (fig. 91).

Suprafața încărcată a metalului micșorează tensiunea sa superficială în funcție de mărimea sarcinii electrice a unei unități de suprafață ρ și de diferența de potențial ε la limita între metal și stratul de ioni. Această relație se exprimă prin ecuația lui Lippmann și Helmholz:

$$-\frac{\delta\sigma}{\delta\varepsilon} = \rho. \qquad (104)$$

Variația tensiunii superficiale în funcție de sarcina metalului se observă ușor la mercurul care se găsește într'un capilar. Meniscul mercurului, care n'are sarcină electrică, se găsește în capilar mai jos decât meniscul mercurului încărcat electric. Construcția electrometrului capilar este bazată tocmai pe acest fenomen.

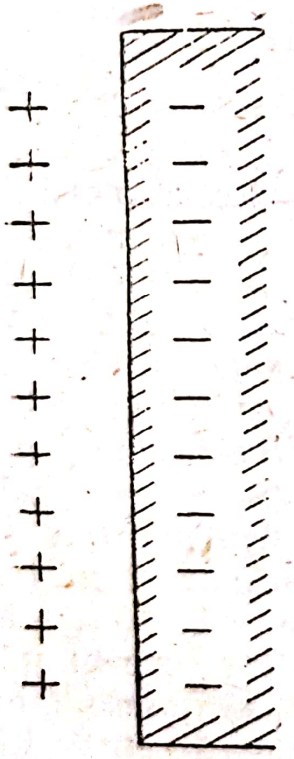


Fig. 91. — Dublul strat al lui Helmholz.

Foarte sugestivă este experiența cu picătura mobilă de mercur. Pentru aceasta se toarnă pe o sticlă mare de ceas, atâta mercur, cât este necesar pentru formarea unei picături plane, cu un diametru de aproximativ 5 cm.; apoi se adaugă aici o soluție de acid sulfuric (destul de concentrată) cu câteva picături de so-

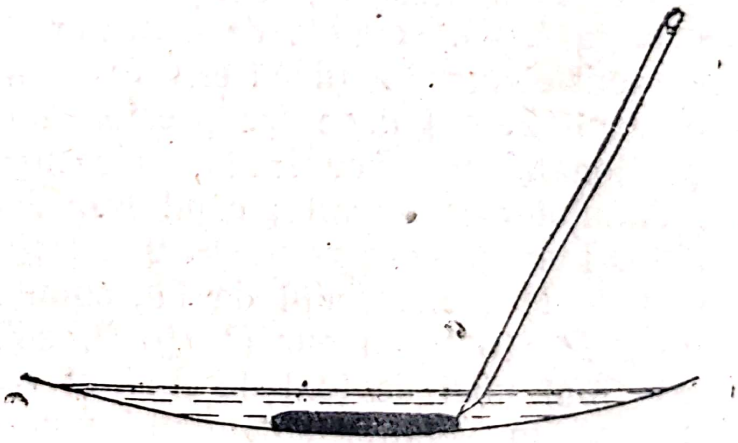


Fig. 92. — Picătura mobilă de mercur.

luție de $K_2Cr_2O_7$, așa încât picătura de mercur să fie complect acoperită cu stratul de soluție. Dacă acum picătura se atinge cu un vârf metalic, ea se va descărca, tensiunea superficială se va mări, picătura se va strânge și se va îndepărta de conductor. Prin aceasta ea se va încărca din nou în lichid, ca rezultat al

acestui fapt se va produce scăderea tensiunii superficiale, picătura se va întinde și se va apropia de vârful conductorului unde, descărcându-se, se va strânge din nou.

O asffel de contractare și dilatare a picăturii va continua ritmic foarte mult timp. Pentru ușurința experienței, conductorul (o sârmă groasă), al cărui capăt este ascuțit, se fixează de un stativ, așa cum este indicat în fig. 92. Variind poziția vârfului conductorului și mărimea picăturii de mercur se poate obține o mișcare foarte frumoasă a mercurului.

3. POTENȚIALUL ELECTROCINETIC

Imaginea expusă mai sus referitor la stratul dublu este numai o primă aproximație. Ionii situați în acest strat nu sunt complect imobili; din cauza mișcării lor cinetice poate avea loc, fie un mic deficit sau, în cazul adsorbției specifice, un exces de ioni.

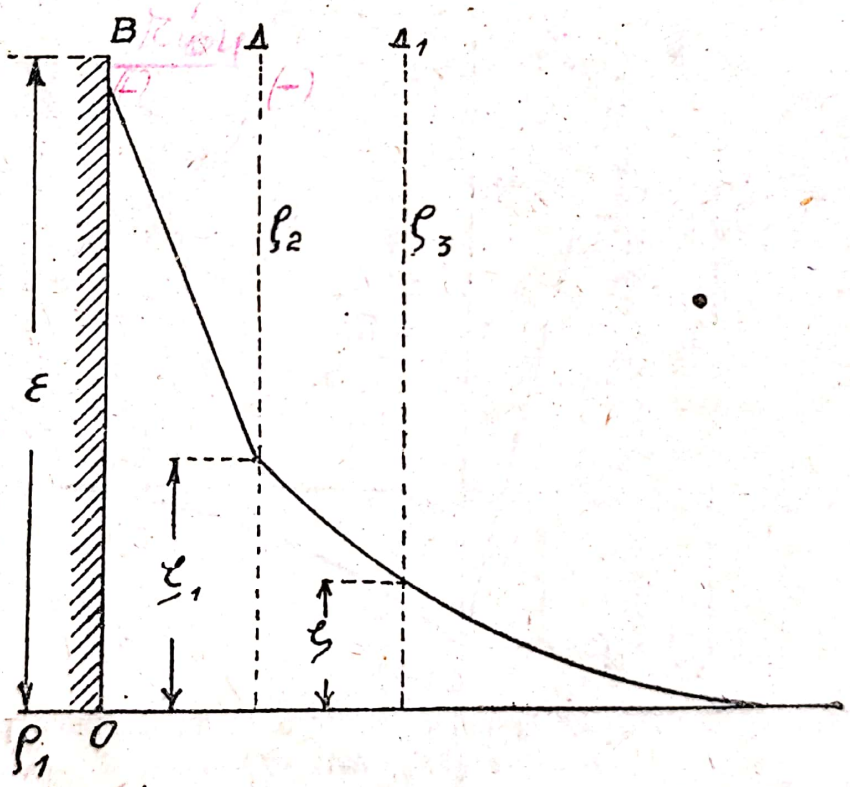


Fig. 93. — Dispoziția potențialelor ε și ζ. Semnele potențialelor ε și ζ rămân identice.

In primul caz, sarcina stratului de ioni va fi mai mică decât sarcina de semn opus a metalului. Din acest motiv vor fi atrași din exterior ioni de același semn dispuși mai rar lângă stratul dublu. Ca rezultat se obține următoarea dispoziție a ionilor: lângă suprafața încărcată, la o distanță egală cu raza ionului, se află un strat puțin mobil *A* (fig. 93) de ioni, încărcați cu electricitate de

semn contrar, de densitate ρ_2. După stratul A se află un strat difuz (care se rărește înspre periferie) al acelorași ioni, de densitate ρ_3 existând următoarea relație:

$$\rho_1 = \rho_2 + \rho_3,$$

unde ρ_1 este densitatea sarcinii electrice pe suprafața B. In fig. 93 este reprezentată schema căderii potențialului dela B înspre interiorul lichidului pentru cazul când în stratul A $\rho_2 < \rho_1$.

Diferența totală de potențial dintre metal și lichid ε este egală cu diferența de potențial ε_1 în stratul dublu al lui Helmholz plus diferența de potențial ζ în stratul de difuziune adică:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \zeta.$$

In al doilea caz, când în stratul A sarcina electrică a stratului ionic va fi mai mare decât sarcina suprafaței B (fig. 94),

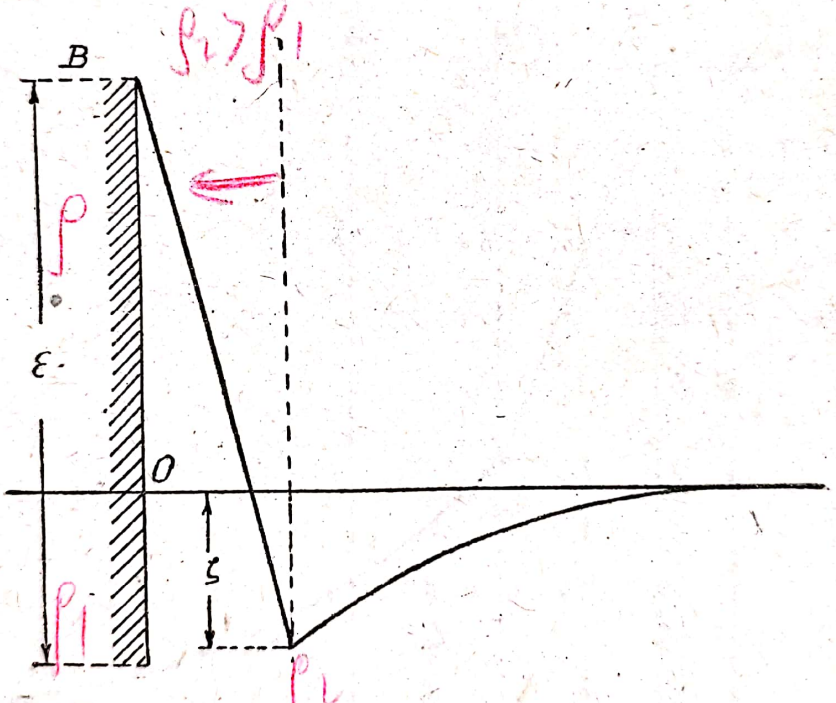


Fig. 94. — Dispoziția potențialelor ε și ζ. Semnele potențialelor ε și ζ sunt opuse.

ceeace este în legătură cu adsorbția specifică a ionilor, din exterior vor fi atrași și dispuși în mod difuz ionii de sarcină contrară față de ionii stratului A și va avea loc următoarea condiție:

$$\rho_1 = \rho_2 - \rho_3; \quad \rho_2 > \rho_1; \quad \varepsilon = \varepsilon_1 - \zeta.$$

O asemenea dispunere a straturilor ionice la suprafață și distribuirea sarcinilor de ioni, care este în legătură cu aceasta,

cât și diferența de potențial în straturi, se observă nu numai la suprafețele metalice în lichide, dar, în general, la limita între două faze: solid-lichid, lichid-lichid, lichid-gaz, care trimit în sau adsorb ioni din soluție. De ex., suprafața precipitatului de $Fe(OH)_3$ se încarcă în apă pozitiv, căci ionii foarte mobili OH^-, disolvându-se, formează un strat de ioni încărcat negativ.

Stratul de ioni al lui Helmholz și stratul de difuziune diferă destul de mult unul de celălalt. Primul este legat puternic, este puțin mobil și este dispus la o distanță foarte mică de suprafață (egală cu raza ionului); al doilea este legat mult mai slab, este mult mai mobil și se întinde la o distanță destul de mare în interiorul fazei lichide. La mișcarea fazelor, care sunt în atingere, una cu cealaltă, primul strat rămâne legat solidar de una din faze (de ex., de cea solidă) și se mișcă odată cu dânsa, pe când cel de al doilea poate rămâne în urmă la mișcarea lichidului.

Intreg sistemul, compus din faza *B* și din ambele straturi de ioni, are un număr egal de sarcini pozitive și negative și va fi neutru din punct de vedere electric. Dacă însă sistemul va fi pus în mișcare, adică dacă faza *B* se va deplasa în lichid, sau lichidul se va deplasa de-a-lungul fazei imobile *B*, atunci ionii stratului *A*, vor rămâne legați de suprafața *B*, în timp ce lichidul cu stratul difuz care se găsește în el se va deplasa antrenând cu sine o parte mai mare sau mai mică din sfera difuză de ioni. In acest caz sistemul nostru nu va mai fi electric neutru, ci încărcat până la un potențial ζ_1 . Dacă odată cu lichidul se va deplasa și stratul cu sfera difuză de ioni până la stratul A_1, atunci se observă potențialul ζ_2 (vezi fig. 93) ș. a. m. d. Potențialul ζ care se observă la mișcarea sistemului poartă numele **potențial electrocinetic** și se poate observa la deplasarea relativă a două faze, la limita cărora s'a format.

Particulele coloidale, găsindu-se în mișcare browniană, deplasează ionii stratului de difuziune, din care cauză ele se comportă ca niște particule încărcate, având un potențial ζ care determină însușirile electrocapilare ale solului.

O astfel de reprezentare a dublului strat electric nu s'a format deodată, ci a apărut treptat. La început a apărut studiul despre stratul dublu al lui Helmholz, iar apoi Gouy [1]) a observat în anul 1910, că ionii din stratul dublu nu se găsesc numai sub acțiunea forțelor electrostatice ale suprafeței încărcate, ci că asupra lor acționează forțele de difuziune, îndreptate în sens invers, care dispersează ionii și care formează stratul de difuziune.

1) Gouy, J. phys. 9, 457 (1910); C. r. 149, 654 (1929); Ann. phys. (9), 7, 129 (1917); vezi Usp. chim. K. V. Astahov, 3, 882 (1934).

Totuși o dezicere completă de stratul lui Helmholz și acceptarea numai a stratului de difuziune, nu putea explica unele fenomene, ca de ex. variația semnului stratului de difuziune. Din această cauză, în anul 1924 Stern [1]), iar mai târziu Műller [2]) au combinat aceste două teorii, arătând că în realitate se obține atât stratul de ioni, presupus de Helmholz, cât și stratul de difuziune. Stratul de ioni al lui Helmholz este analog unui strat adsorbit și se supune ecuației de adsorbție a lui Langmuir. Stratul adsorbit nu neutralizează sarcina liberă a suprafeței și sarcina remanentă se neutralizează prin stratul difuz al lui Gouy.

Potențialul electrocinetic este mult mai mic decât potențialul total ε de pe suprafață. De ex., pentru stratul dublu de mercur în soluții de acid clorhidric de diferite concentrații avem următoarele relații.

la 0,1 N	$\varepsilon = 0{,}7$ volți	$\zeta = 0{,}070$ volți
0,01 N	$\varepsilon = 0{,}7$ „	$\zeta = 0{,}124$ „
0,001 N	$\varepsilon = 0{,}7$ „	$\zeta = 0{,}18$ „

Dimensiunea (grosimea) stratului de difuziune nu este o valoare constantă. Creșterea concentrației electrolitului în care se găsește sistemul micșorează grosimea stratului de difuziune, care se apropie la concentrații mari de grosimea stratului Helmholz.

Stratul de difuziune se formează nu numai la limita apă-solid, ci și în alte lichide, de ex. piridina, alcoolii. In cazul lichidelor învecinate nemiscibile se formează un strat de difuziune, ceeace influențează asupra stabilității emulsiei. Sarcina la suprafața fazei solide se produce nu numai din cauza ionilor prezenți, ci și din cauza orientării moleculelor nedisociate, adsorbite [3]).

4. POTENȚIALELE ε ȘI ζ

Aceste potențiale [4]) coexistă simultan și unul dintre ele (potențialul ζ) poate fi observat la deplasarea unei faze față de cealaltă, iar celălalt (potențialul ε) prin măsurare directă, conform ecuației lui Nernst.

Asemenea cercetări au fost efectuate în anul 1920 de Freundlich și Rona [5]) la limita sticlă-lichid. S'a determinat potențialul ε

1) O. Stern, Z. Electroch. 30, 508 (1924).

2) H. Müller, K. Beih. 26, 274 (1928); A. N. Frumchin usp. chim. 4, 987 (1935).

3) Strickler a. Mathews, J. Am. Ch. Soc. 44, 1644 (1922).

4) Pentru amănunte, vezi art. lui M. Gouy, O. Stern și G. Müller în cartea „Coagularea coloizilor" în red. lui A. Rabinovici, M. 1936.

5) H. Freundlich u. P. Rona, Sitzung der Preuss. Akad. Wiss, 397 (1920).

al electrodului de sticlă; paralel, s'a determinat și potențialul ζ pentru suprafața aceleiași sticle (în timpul mișcării lichidului).

Tabela 33

Comparația între semnul potențialelor ζ și ε pe metale în apă distilată [1])

Metalul	ε	ζ	Metalul	ε	ζ
argint	+	—	wolfram	+	—
aur	+	—	zinc	—	—
platină	+	—	plumb	—	—
molibden	+	—			

Mai târziu, măsurătorile exacte ale potențialului electrocinetic la limita sticlă-lichid și cuarț-lichid au fost efectuate de Kruyt și Willigen [2]). Cele două potențiale studiate diferă nu numai prin mărimea lor, dar pot avea și semne contrarii (tab. 33).

Pe baza celor spuse, potențialul ζ se poate observa la mișcarea reciprocă a două faze: solid-lichid, lichid-lichid și lichid-gaz.

Fenomenele care se studiază la această mișcare [3]) au diferite numiri:

1) electroosmoza — mișcarea lichidului într'un capilar, sub acțiunea unui potențial electric exterior;

2) potențialul de curgere — apariția potențialului la presarea mecanică a lichidului în capilar;

3) electroforeza — mișcarea particulelor disperse într'un mediu sub acțiunea unui potențial electric exterior;

4) potențialul particulelor în mișcare — observarea potențialului la mișcarea particulelor în medii diferite.

5. ELECTROOSMOZA

La limita fazelor solid-lichid, există o diferență bruscă de potențial, suprafața unei faze fiind încărcată pozitiv, iar a celeilalte — negativ, adică are loc un dublu strat electric (vezi fig. 91)

1) A. Cohen u. G. Schofmeister, Z. phys. Ch. 125, 401 (1927).
2) H. R. Kruyt u. P. van der Willigen, K. Z. 45, 307 (1928).
3) P. H. Prausnitz u. J. Reitstötter, Elektrophorese, Elektroosmose, Electrodialyse în Flüssigkeiten, 1931.

Scanned with OKEN Scanner

sarcina stratului interior fiind legată solidar de faza solidă, iar sarcina stratului de difuziune putând să se deplaseze odată cu lichidul.

Din cauza unei asemenea mobilități a stratului încărcat, putem forța stratul de lichid să se deplaseze, dacă se pun într'însul electrozi, legați de o sursă de curent. In fig. 95 se arată mișcarea unui strat de lichid, încărcat negativ în direcția anodului. Trebue menționat că în timpul mișcării stratul se înnoiește mereu. O astfel de mișcare a unui lichid încarcat electric se poate observa ușor în tuburi capilare sau în corpuri poroase, pe care ni le putem închipui ca fiind compuse dintr'o masă de asemenea capilare.

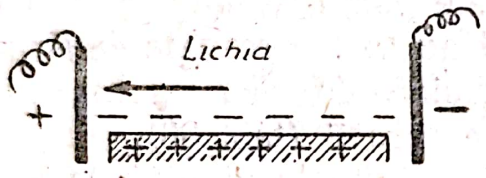


Fig. 95. — Deplasarea stratului de lichid la electroosmoză.

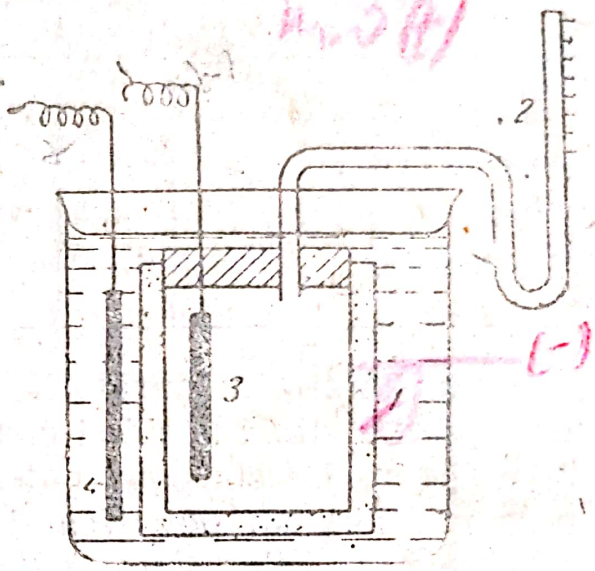


Fig. 96. — Aparat pentru demostrarea fenomenului de electroosmoză.
1. cilindru poros; 2. tub manometric; 3, 4. electrozi.

Acest fenomen se observă ușor (fig. 96) dacă se astupă un cilindru de argilă sau de gips (cilindri porosi de porcelan pentru elemente, filtru de porcelan) umplut cu apă, care conține foarte puțin electrolit, cu un dop, prevăzut cu un tub manometric de sticlă 2 și cu un electrod 3, se introduce într'un pahar, care conține aceeași apă, cu electrodul 4 și se trece curentul. Atunci, lângă suprafața încărcată negativ a capilarelor vasului de argilă se va dispune stratul de apă, încărcat pozitiv, care se va deplasa către polul negativ, situat în interiorul vasului, ridicându-se astfel lichidul în tubul 2. Acest fenomen de producere a presiunii prin trecerea curentului în prezența unei despărțituri din material poros (diafragmă) poartă denumirea de **electroosmoză**; el a fost observat pentru prima dată în anul 1807 de Reiss la Moscova.

Fenomenul a fost cercetat mai amănunțit de Wiedeman in 1852, iar apoi de Quincke (1861) și de Helmholz (1879); dublul strat electric la limita între faze, observat de el, a fost denumit după numele lui. Legile cantitative au fost date de Lamb, Smoluchovschi, Perrin [1]) ș. a.

---

1) Lamb, Phil. Mag. (5) 25, 52 (1888); M. Smoluchovschi, Bull. Acad. Sci. Cracovie 182 (1903); J. Perrin, J. Chim. phys. 2, 601 (1904).

Teoretic, acest fenomen poate fi explicat în felul următor:

Ne putem imagina un corp poros sub forma unui fascicol de capilare. Dacă E este diferența de potențial între electrozi, aplicată din exterior, η — viscozitatea lichidului în dyne, D — constanta dielectrică a mediului, atunci volumul de lichid (apă), deplasat într'o unitate de timp prin n capilare de rază r, va fi egal cu:

$$V = \frac{r^2 \zeta E Dn}{4\eta l}, \tag{105}$$

unde l este distanța între electrozi. Deoarece corpul poros constă din n capilare cu secțiunea totală $q = n\pi r^2$, ecuația (105) va căpăta forma următoare:

$$V = \frac{q \zeta ED}{4\pi\eta l} \text{ sau } \zeta = \frac{4\pi\eta l}{Eq\ D} V. \tag{106}$$

Dacă tubul 2 (vezi fig. 96) se construește nu orizontal, ci în forma unui manometru închis sau deschis, atunci, din cauza unei asemenea mișcări, lichidul se ridică în tubul manometric, apărând astfel forța presiunii hidrostatice, care tinde să împingă lichidul din vas prin porii acestuia. In cele din urmă se stabilește un echilibru și potențialului E îi corespunde o presiune determinată a lichidului în vasul poros. Ecuația (105) se poate transforma, introducând presiunea P din ecuația lui Poiseuille, în condiția $\tau = 1$ (formula 40). Atunci obținem:

$$P = \frac{2\zeta ED}{\pi r^2} \tag{107}$$

Pe baza celor două ecuații (106) și (107) se pot trage următoarele concluzii:

1) Viteza volumetrică a lichidului care curge prin peretele poros (diafragmă) este la electroosmoză direct proporțională cu potențialul ζ și cu diferența de potențial (pe unitatea de lungime) dintre electrozi.

2) Valoarea presiunii electroosmotice este direct proporțională cu potențialul ζ cu potențialul E între electrozi și invers proporțională cu pătratul razei capilarelor.

Ecuația (106) nu este practică, căci în ea intră mărimea q-secțiunea transversală a capilarelor — greu de măsurat. Pentru o mai mare ușurință ea poate fi reprezentată într'o formă întrucâtva diferită.

Scanned with OKEN Scanner

Legea lui Ohm dă relația:

$$i = \frac{E}{\Omega},$$

unde Ω este rezistența. Dacă conductibilitatea specifică a soluției este χ atunci

$$\Omega = \frac{l}{q\,\chi};$$

de aici rezultă:

$$i = \frac{Eq\chi}{l} \text{ sau } \frac{E}{l} = \frac{i}{q\chi} \qquad (108)$$

Inlocuind expresia (108) în (106) vom avea:

$$V = \frac{\zeta\, Di}{4\pi\eta\chi}$$

La folosirea formulelor deduse trebue avut în vedere, că toate valorile, afară de E sunt măsurate în unități c. g. s. In practică potențialul se măsoară deobicei în volți, 1 cgs (unit.—abs.) = 300 volți. Exprimând valorile potențialelor ζ și E în volți, obținem valoarea mărimii ζ în următoarea formă definitivă:

$$\zeta = 90000 \cdot \frac{4\pi\eta\chi}{Di} \cdot V. \qquad (109)$$

In ecuația (109) lipsesc mărimile greu de determinat.

Pe baza celor expuse se vede că determinând valorile V sau P se poate rezolva problema valorii potențialului ζ

Tabela 34

Valorile potențialului ζ la limita sticlă-apă

Raza capilarului r în cm	E în volți	ζ în volți
0,0944	148	0,050[1]
0,0369	5120	0,041[2]
0,0369	8860	0,048[2]
0,0369	10200	0,046[2]
0,0368	11500	0,046[2]

1) G. Quincke, Pogg. Ann. 113, 513 (1861).
2) Tereșin, Wied. Ann. 32, 333 (1887).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru ilustrarea valorii potențialului ζ la limita sticlă-apă dăm tab. 34. Din această tabelă se vede că potențialul electrocinetic este aproximativ egal cu 0,05 V la limita între sticlă și apă curată.

Nu numai apa se supune electroosmozei, ci și alte lichide, ca de ex. piridina, alcoolii, acetona, nitrobenzenul, toluenul, ș. a.

Viteza lichidului în mișcare crește cu temperatura, creșterea vitezei fiind întrucâtva mai mică decât creșterea fluidității $\frac{1}{\eta}$.

La operațiile cu electroosmoză se pot face observații asupra mișcării lichidului într'un capilar [1]).

Deobicei, însă, aparatura este astfel construită, încât substanța de cercetat se ia sub formă de placă, peliculă, praf sau fibră, din care se prepară diafragma. Diafragma se plasează în aparatul care permite determinarea cantității de lichid scurs. Aparatele au fost construite de diferiți cercetători. Primul aparat pentru determinări cantitative a fost construit de Perrin [2]). Apoi au mai fost propuse și alte aparate de Michaelis [3]), Gyemant [4]), Jucov și Rabinerson [5]), Stamm [6]), Gorticov și alții [7]).

Tabela 35

Valorile potențialului ζ la limita sticlă-apă[8])
(electroosmoza soluțiilor la $t = 14 - 15^0$ la limita cu sticla)

Concentrația în milimoli la litru	Potențialul ζ la suprafața sticlei în milivolți	
	soluție NaCl	soluție HCl
0	$-71,5 \pm 8,7$	$-71,5 \pm 8,7$
0,25	—	$-18,0 \pm 2,4$
5	$-42,4 \pm 2,0$	$-0,8 \pm 0,4$
10	$-33,9 \pm 2,4$	$+0,8 \pm 0,3$
20	$-29,6 \pm 1,0$	$+0,5 \pm 0,3$
40	—	0,0
67,3	$-11,5 \pm 0,8$	—

1) G. Elissafoff, J. chim. phys. 79, 385 (1912).
2) J. Perrin, J. chim. phys. 2, 601 (1904); 3, 50 (1905).
3) L. Michaelis, Lucrări practice de chimie fizică, 137, L. 1925; K. Z. 37, 69 (1925).
4) A. Gyemant, K. Z. 28, 103 (1921).
5) A. Antipov-Caratаev și A. I. Rabinerson, Coloizii rocelor și metode pentru studiul lor, VASHNIL 13, 1930.
6) A. Stamm, Coll. Symp. Monogr. 4, 246 (1926).
7) V. M. Gorticov, Koll J. 1, 233 (1935).
8) P. Tuorila, K. Beih 27, 44 (1928).

Au fost cercetate multe diafragme. S'a cercetat atât semnul potențialului, cât și valoarea lui.

De exemplu în apa obișnuită (puțin acidă) mătasea, lâna, părul, pielea sunt încărcate pozitiv; hârtia de pergament, colodiul, lemnul, sticla sunt încărcate negativ; gelatina cromată este încărcată pozitiv.

Filtrele de silicați — Berkefeld, fabricate din pământ de infuzorii au o sarcină negativă, cele de gips sunt electric neutre, iar cele din carbonat de calciu sunt încărcate pozitiv. Amestecurile de SiO_2 și $CaCO_3$ dau filtre neutre.

In general, valorile potențialul ζ nu sunt mari (de ex. pentru lemn în apă $\zeta = 0{,}0136$ V), și depind în mare măsură de electroliții disolvați în apă.

In tab. 35 se arată cum variază potențialul ζ la limita sticlă-apă la adăugarea electroliților.

Din datele tabelei 35 se vede că valoarea potențialului ζ variază mult în funcție de concentrația electrolitului.

Creșterea concentrației ionilor de hidrogen schimbă mult valoarea potențialului ζ și se observă schimbarea sarcinii electrice a suprafeței. O concentrație mare de electrolit micșorează, în general, valoarea potențialului.

Potențialul ζ al suprafeței variază în funcție de electroliții adăugați, care adsorbindu-se, îi schimbă nu numai valoarea, dar și semnul. De aici rezultă clar că valoarea potențialului ζ al pulberilor trebue să depindă de metoda lor de preparare[1]). Starea la care suprafața nu este încărcată se numește **stare isoelectrică (punct isoelectric).**

La electroosmoză, într'o masă poroasă, presată între electrozi, se produce o mișcare a lichidului către unul din electrozi. Aceasta se folosește în tehnică pentru deshidratarea maselor poroase, de ex. a argilei, a turbei (Schwerin, 1900). Astfel s'au construit așa numitele mașini electroosmotice[2]) pentru caolină. S'au construit deasemenea și filtre-prese osmotice speciale, care funcționează ca filtrele-presă obișnuite, dar care au plăci ce servesc când drept anod, când drept catod, din care cauză masa de filtrat elimină lichidul cu ajutorul electroosmozei și devine mai uscată.

Pe de altă parte, cu ajutorul electroosmozei se poate efectua mult mai repede impregnarea materialelor poroase, ca de ex. impregnarea țesăturilor, a lemnului, tăbăcirea pieilor.

---

1) V. M. Gorticov și colab., Koll. J. 1, 303 (1935); 2, 427 (1936).
2) R. Liesegang, Kolloidchemische Technologie, 107 (1927).

O aplicare interesantă a electroosmozei în industrie a fost făcută de Dokins (1913[1]). El a propus folosirea electroosmozei la fasonarea cărămizilor. La fasonarea mecanică a cărămizilor, argila umedă se lipește de suprafața metalică netedă și la tăierea cu sârma se folosește un chit care să împiedice lipirea argilei de sârmă. Dacă sârma se unește cu polul negativ, iar bucata de argilă cu polul pozitiv, atunci suprafața sârmei, din cauza mișcării apei la electroosmoză, se acoperă cu un strat de apă și argila nu se mai lipește de ea; sârma taie curat și cu un consum mai mic de forță. Crowther și Haines [2]) au arătat că electroosmoza poate ajuta la arat. În cazul de față, plugul se unește cu polul negativ, iar anodul se cufundă în sol. Lucrările de laborator au arătat că atât în cazul aratului, cât și în cazul tăierii argilei forța de frecare se micșorează până la 20%.

La electroosmoză se observă un câștig de energie numai în acel caz când în sol (argilă) se găsește o cantitate suficientă de apă ușor deplasabilă, ceeace are loc la o umiditate nu mai mică de 25%.

Electroosmoza se poate folosi pentru epurarea apei de electroliți.[3]).

6. POTENȚIALUL DE CURGERE

La curgerea unui lichid în capilare se observă prezența potențialului ζ, care tinde să oprească curgerea. Deaceea, la curgerea unui lichid prin membrane încărcate electric, când porii membranei sunt înir'atât de mici, încât devin de ordinul de mărime al parametrului transversal al stratului dublu, viteza de curgere devine vizibil mai mică [4]).

Dacă schimbăm condițiile experienței precedente (electroosmoza) și în loc să punem în mișcare lichidul în capilare cu ajutorul curentului, presăm lichidul prin capilare cu ajutorul presiunii, se poate observa o diferență de potențial E între electrozii situați la capetele capilarului.

Diferența de potențial datorită curgerii lichidului se numește **potențial de curgere.** Apariția acestui potențial se explică la fel ca și fenomenul de electroosmoză, adică prin prezența stratului dublu. Dacă P este presiunea aplicată, în dyne, atunci:

---

1) R. Hortner, Bazele biologiei, partea I-a, Coloizii, 101 (1933).
2) E. M. Crowther a. W. B. Haines, J. Agr. Sci. 14, 221 (1924).
3) I. I. Jucov, Usp. chim. 12, 265 (1943).
4) H. Reichardt, Z. phys. Ch. 166, 433 (1933).

Scanned with OKEN Scanner

$$\zeta = 4\pi\eta\chi\frac{E}{PDl} \qquad (110)$$

sau măsurând ζ în volți, iar P în atmosfere:

$$\zeta = 4\pi\eta\chi\frac{E'}{PDl}\cdot 9\cdot 10^{11}, \qquad (111)$$

unde χ este conductibilitatea electrică specifică a lichidului. Potențialul ζ se determină ușor pe baza ecuației (111). Prin această metodă el a fost determinat de Kruyt [1]), iar mai târziu de Freundlich și Rona [2]). Ideea experienței constă în aceea că între două vase de sticlă 1 și 2 (fig. 97) se găsește un tub capilar 3 din materialul de cercetat. Suflând aerul, se obligă lichidul din vas să curgă sub presiunea P prin capilarul 3 în vasul 2 și se măsoară diferența de potențial între electrozii 4 și 5. Să presupunem că potențialul între electrozi este egal cu E; atunci, folosind formula (111) se calculează potențialul ζ, cunoscând celelalte valori. Determinările valorii ζ, prin măsurarea electroosmozei și curentului de curgere coincid destul de bine [3]).

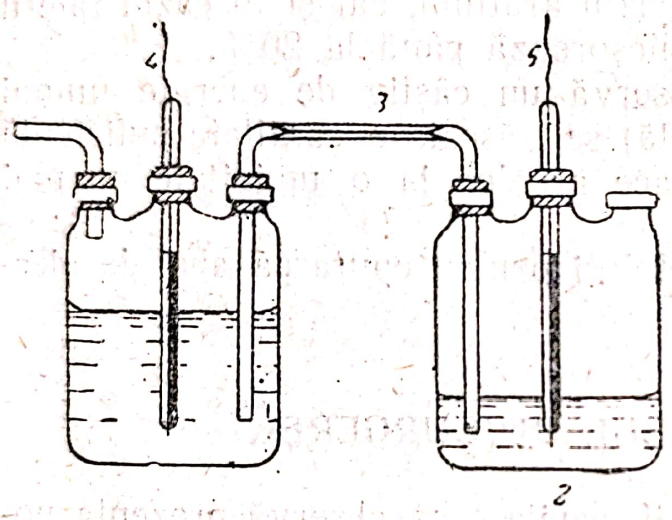


Fig. 97. — Aparatul lui Kruyt pentru cercetarea potențialului de curgere.

In toate formulele de electroosmoză și potențial de curgere intră valoarea constantei dielectrice, care se consideră egală cu constanta dielectrică a mediului. Totuși, în stratul dublu, structura lichidului este alta; acolo moleculele polare sunt orientate, ceeace trebue să schimbe valoarea constantei dielectrice. E posibil ca în stratul dublu valoarea constantei dielectrice să fie mult mai mică.

După cum s'a mai spus, la curgerea lichidului prin capilare (pori), care au la suprafața lor potențialul ζ, viteza de curgere a lichidului scade simțitor, ceeace influențează asupra vitezei de filtrare.

---

1) H. R. Kruyt, K. Z. 22, 81 (1918); H. R. Kruyt u. P. van Willigen, K. Z. 45, 307 (1928).

2) H. Freundlich u. P. Rona, Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss. 20 397 (1920); H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, 12, Dresden, 1926.

3) H. Freundlich, Kapillarchemie, 3. Aufl. 336 (1923).

Scanned with OKEN Scanner

7. ELECTROFOREZA

Fenomenul de electroosmoză este în legătură cu prezența unei faze imobile, solide (poroase). Curentul electric aplicat din exterior produce deplasarea fazei lichide. Fenomenul decurge invers, dacă într'o masă mare de fază lichidă este dispersată o substanță oarecare, adică dacă există un sistem dispers.

In acest caz, în volumul mare de lichid se găsesc particule, încărcate electric, care sunt capabile să se deplaseze sub acțiunea curentului electric. Sarcina particulei depinde de stratul dublu, care s'a format la suprafața ei. O astfel de mișcare a particulelor încărcate electric către electrozi se numește **electroforeză.**

Denumirea veche de „cataforeză" este mai puțin justă căci ea evidențiază numai mișcarea către catod.

Să presupunem că într'un sistem lichid dispers cu particule *a* se cufundă doi electrozi (fig. 98 A). La trecerea curentului, ionii din lichid, încărcați pozitiv se vor îndrepta către electrodul negativ, în timp ce particulele disperse libere, încărcate negativ se vor deplasa către electrodul pozitiv. Astfel, în timpul acțiunii curentului, particulele *a* se apropie treptat de polul de sens contrar; stratul mobil de lichid cu ionii încărcați cu electricitate de semn contrar se îndepărtează de ei în direcția celuilalt pol (fig. 98 B), suma sarcinilor particulelor lichidului, cuprins între electrozi fiind întotdeauna egală cu suma sarcinilor stratului lichid.

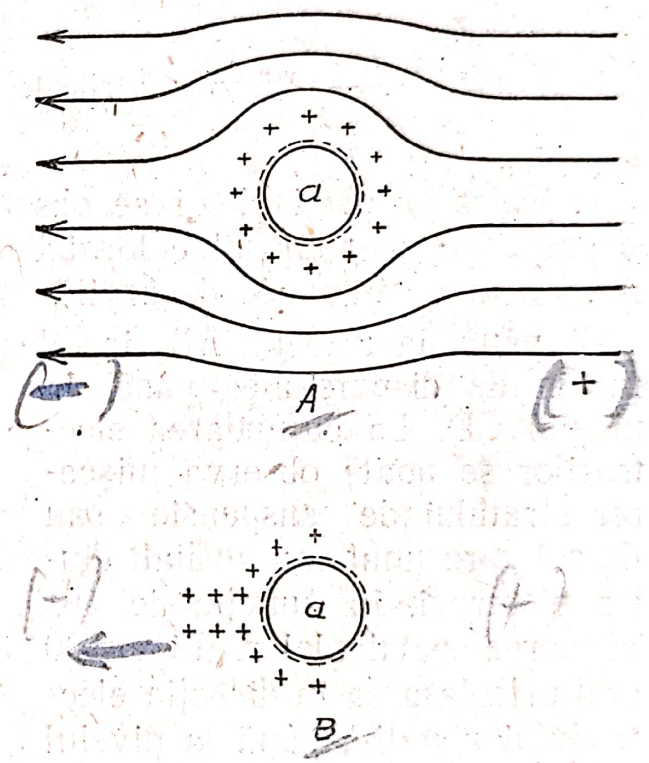


Fig. 98. — Mișcarea particulei *a* în lichid la electroforeză.

Dacă solurile se compun, nu din particule sferice, ci din particule în formă de bastonașe, atunci la electroforeză se produce nu numai deplasarea particulelor, ci și orientarea lor [1]) între electrozi (fig. 99).

---

1) A. Zsegvari u. G. Wigner, K. Z. 33, 218 (1923).

Figura I arată particula cu stratul ei dublu înaintea trecerii curentului; figura II arată deplasarea stratului ionic de pe particulă, din care cauză aceasta devine dipol, cât și orientarea ei în câmpul de forțe; figura III arată mișcarea particulei negative, orientate.

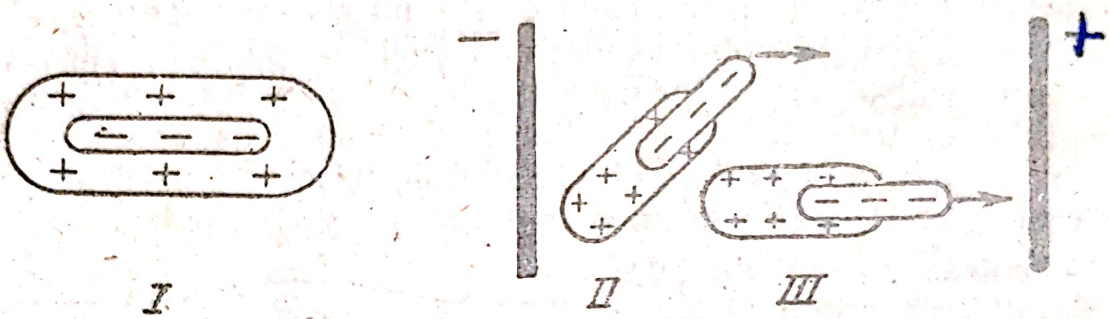


Fig. 99. — Mișcarea particulei nesferice la electroforeză.

Mișcarea particulelor se observă foarte ușor, dacă se toarnă o suspensie sau un sol colorat de ex. solul de hidroxid de fier, As_2S_3 sau o suspensie de argilă într'un tub în formă de U (fig. 100) până la nivelul AB, iar deasupra se adaugă un strat de mediu de dispersiune, până la nivelul CD. La cufundarea electrozilor se poate observa mișcarea stratului de suspensie sau de sol spre unul sau celălalt dintre electrozi, în funcție de încărcarea particulelor. Fig. 100 arată deplasarea în direcția electrodului negativ, până la nivelul A_1B_1, ceeace denotă că micelii sunt încărcați pozitiv. Măsurând deplasarea h și timpul τ în care s'a produs deplasarea, se poate determina ușor viteza:

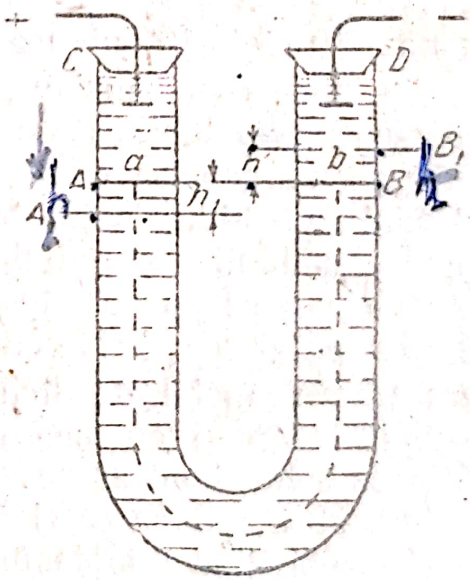


Fig. 100. — Aparat pentru studiul electroforezei.

$$u = \frac{h}{\tau}.$$

Dacă diferența de potențial între electrozi este egală cu E iar distanța între ei cu l atunci viteza va fi direct proporțională cu mărimea H — căderea de potențial la distanța de 1 cm între electrozi:

$$H = \frac{E}{l}$$

Datorită prezenței dublului strat din jurul particulelor se poate scrie următoarea ecuație pentru viteza de deplasare a particulelor:

$$u = \frac{\zeta E D}{4\pi\eta l} = \frac{\zeta H D}{4\pi\eta},$$

unde u este viteza în cm/sec.

Exprimând valoarea potențialului ζ în volți, vom avea:

$$u = \frac{\zeta H D}{4\pi\eta} \cdot \frac{1}{300^2} \qquad (112)$$

Determinând viteza și cunoscând toate celelalte valori se poate calcula potențialul ζ. Particularitatea ecuației vitezei electroforezei, îl constitue faptul că ecuația (112) nu cuprinde valoarea dimensiunii particulei, adică viteza particulelor la electrod nu depinde de mărimea lor (tab. 36).

Tabela 36

Relația între u, ζ și mărimea particulelor

Substanța	Dimensiunea particulei	$u.10^5$	ζ în milivolți	Cercetătorul
licopodiu	35 μ	25	—37	Quincke
emulsie de ulei	2 μ	32	—46	Powis
emulsie de parafină	724 mμ	2,4	—57,4	Tuorila
cuarț (suspensie)	1 μ	30	—44	Whitney a. Blake
argilă (suspensie)	< 1 μ	19,9	—48,8	Tuorila
Au sol	mai mic de 100 mμ	4	—58	
Pt sol		30	—44	Whitney a. Blake
$Fe(OH)_3$ sol		3	+44	
Au sol		32	—32	
Pt sol		20	—30	Burton
Pb sol		12	+18	
FeO.OH sol		37,4	+52	Freundlich u. Zeh
As_2S_3 sol		42,3	—89,5	

Dacă vom compara vitezele electroforezei suspensiilor și particulelor coloidale cu viteza deplasării ionilor, vom observa că aceste valori sunt de aceeași ordine de mărime. Prezintă excepții numai ionii de hidrogen și de hidroxil.

$$u_K = 66{,}9.10^{-5}; \quad u_{Ag} = 55{,}9.10^{-5}$$
$$u_{Cl} = 67{,}7.10^{-5}; \quad u_H = 329{,}4.10^{-5}; \quad u_{OH} = 180{,}2.10^{-5}.$$

După părerea lui Helmholz, forma particulelor nu influențează asupra vitezei de electroforeză. Totuși, Debye și Hückel au arătat că în ecuația (112) coeficientul numeric se schimbă în funcție de forma particulelor. Ecuația (112) se referă la particule cilindrice. Pentru cazul particulelor sferice, formula capătă forma:

$$u = \frac{\zeta HD}{6\pi\eta} \cdot \frac{1}{300^2}$$

Un aparat pentru electroforeză a fost propus încă în anul 1906. Astăzi există o serie de aparate, care permit măsurarea vitezei de electroforeză la microscop (Cohen [1]), Michaelis [2]), Svedberg [3]) sau la ultramicroscop (Kruyt [4]).

Tiselius, construind un aparat special, a avut posibilitatea de a separa prin electroforeză amestecurile naturale de albumine în fracțiuni și de a efectua astfel analiza acestor amestecuri, lucru care are o mare importanță la studiul preparatelor biologice [6]). Analiza se efectuează pe baza sarcinilor diferite ale particulelor.

Putem să ne facem o imagină despre valoarea sarcinii particulelor, considerând particula ca fiind un condensator sferic, atunci

$$\zeta = \frac{e(r - r_1)}{Drr_1}, \tag{113}$$

unde r este raza particulei, împreună cu suprafața exterioară a dublului strat electric și r_1 — raza particulei.

---

1) A. Cohen, Z. electrochem. 15, 653 (1909).
2) Michaelis, Bioch. Z. 16, 81 (1908).
3) Th. Svedberg u. H. Anderson, K. Z. 24, 156 (1919).
4) H. Kruyt u. A. E. van Arkel. K Z. 32, 91 (1923).
5) A. Tiselius, Nova Acta Reg. Soc. Sci. Upsalensis (4), 7 Nr. 4 (1930); A. Tiselius, Trans. Farad. Soc. 33, 524 (1937); K. Z. 85, 129 (1938).

De electroforeză ține și **devierea perilor suspendați** între electrozi. Cohen [1]) a observat acest fenomen la sârme metalice subțiri, suspendate pe un firicel de mătase într'o cuvetă cu apă sau cu soluție (fig. 101).

La trecerea curentului electric prin electrozii 1 și 2 se produce o deviere a firicelului metalic spre dreapta sau spre stânga, în funcție de încărcarea lui. A. și O. Dumanschi [2]) au aplicat, independent de Cohen, o metodă analoagă pentru determinarea semnului potențialului ζ al firelor și a punctului isoelectric al perilor din gelatină, mătase ș. a. și le-au folosit ca indicatori la titrare (Linnic).

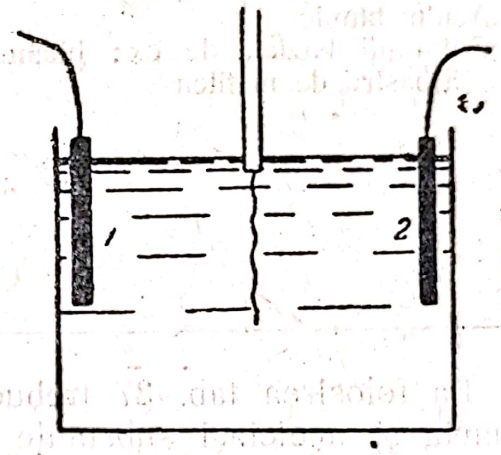


Fig. 101. — Schema aparatului pentru studiul potențialului unei fibre. 1—2 electrozi.

Fenomenul prin care potențialul ζ influențează viteza de deplasare a particulelor a fost cercetat de Dorn [3]) și deaceea se numește efectul Dorn. Totuși, folosirea acestei metode pentru determinarea valorii potențialului este mult mai complicată [4]).

Analog faptului prin care potențialul ζ de pe pereții capilarului micșorează viteza lichidului care curge, tot așa și pe suprafața particulelor în sedimentare, potențialul ζ micșorează viteza de sedimentare. Particulele încărcate sedimentează mai încet decât ar trebui să sedimenteze după mărimea și gradul lor de dispersiune [5]).

8. SARCINA ELECTRICĂ A SOLURILOR

Sarcina electrică a particulelor coloidale are o foarte mare importanță; deaceea se dă întotdeauna atenție semnului lor. Solurile pot fi împărțite în soluri încărcate pozitiv și negativ. Par-

1) A. Cohen u. P. Schofmeister, Z. phys. Ch. 125, 401 (1927).
2) A. V. Dumanschi și O. A. Dumanschi, J. F. H. 5, 673 (1934); Iu. A. Linnic, Koll. J. 4, 689 (1938).
3) Dorn, Wied Ann. 10, 70, 188.
4) J. Stock, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau (A) 131 (1913); 95 (1914); E. F. Burton a. J. C. Curie, Phil. Mag. (6), 9, 194 (1925); J. D. Quist a. E. R. Washburn, J. Am. Chem. Soc. 62, 3169 (1940).
5) A. Tiselius, K. Z. 59, 306 (1932).

ticulele primelor se deplasează în câmpul electric către catod, iar particulele celorlalte — către anod (tab. 37).

Tabela 37

Hidrosoluri încărcate pozitiv și negativ

Soluri încărcate pozitiv (mișcarea particulei spre catod)	Soluri încărcate negativ (mișcarea particulei spre anod)
Hidroxizii de: fier, cadmiu, aluminiu, crom, toriu, zircon, ceriu	Aur, argint, platină
Acidul titanic	Sulfuri de: arsen, stibiu, cupru, plumb, cadmiu.
Coloranți bazici, de ex: bleunuit, albastru de metilen	Sulf
	Acizi: silicic, stanic
	Albastru de molibden și de wolfram
	Pentaoxid de vanadiu
	Mastic, cauciucul, emulsiile de cauciuc
	Gumă arabică, amidonul, pectina
	Coloranți acizi, de ex. roșu de Congo, benzopurpurina

La folosirea tab. 37 trebue să se aibă în vedere, că solurile uneia și aceleiași substanțe pot avea atât sarcini pozitive, cât și sarcini negative. De ex. hidroxizii metalelor grele, obținuți în prezența zaharurilor au sarcină negativă.

După semnul sarcinii, solurile pot fi împărțite în două grupe:

1) Soluri cu particule încărcate pozitiv — **soluri pozitive.**

2) Soluri cu particule încărcate negativ — **soluri negative.**

La trecerea curentului, primele soluri se deplasează către catod, iar celelalte către anod. Este foarte important de a cunoaște starea isoelectrică a particulei ($\zeta = 0$).

Fenomenul de electroforeză se observă nu numai la particulele solide, dispersate în lichid, ci și la particulele lichide (emulsii) sau la bulele de gaz, căci în toate aceste cazuri există un salt de potențial la limita de separație între faze.

9. INSUȘIRILE POTENȚIALULUI ζ

La toate cele trei fenomene — electroosmoza, curgerea lichidului și electroforeza — potențialul ζ este analog. Valoarea potențialului ζ variază mult la adăugarea chiar a unor mici cantități de electrolit (tab. 38).

Tabela 38

Electroforeza suspensiei de parafină
(la $t = 14{,}5°$ după Tuorila[1])

Concentrația electrolitului în milimoli la litru	Potențialul ζ la suprafața particulei în milivolți	
	soluție de NaCl	soluție de HCl
0	$-54{,}4 \pm 4{,}7$	$-54{,}4 \pm 4{,}2$
0,25	—	$-7{,}1 \pm 0{,}2$
2,5	—	$+1{,}7 \pm 0{,}2$
5,0	$-38{,}3 \pm 2{,}0$	$+1{,}6 \pm 0{,}2$
5,0	$-30{,}7 \pm 1{,}5$	$+2{,}0 \pm 0{,}2$
20,0	$-22{,}3 \pm 0{,}7$	$+1{,}3 \pm 0{,}2$
40,0	—	0,0
67,3	$-9{,}6 \pm 0{,}8$	—

Comparând acțiunea sării unui metal (ioni monovalenți) și a unui acid, observăm că variația concentrației ionilor de H^+ influențează mult mai puternic asupra variației sarcinii particulei încărcate electronegativ, decât variația concentrației altor cationi. La rândul său, asupra sarcinii particulelor electropozitive are o influență mai mare variația concentrației ionilor OH^-, a căror acțiune amintește acțiunea ionilor bivalenți. Trebue menționat că ionii bivalenți acționează mult mai puternic decât ionii mo-

Tabela 39

Influența cationilor mono- și bivalenți asupra variației valorii potențialului ζ.
Potențialul ζ s'a determinat după viteza u (după Tuorila)

Concentrația în miliechivalenți	Potențialul ζ în milivolți	
	soluție NaCl	soluție $BaCl_2$
0	$-48{,}8$	$-48{,}8$
0,0005	—	$-45{,}2$
0.007	—	$-17{,}2$
2,0	$-48{,}4$	—
4	$-47{,}0$	—
8	$-45{,}3$	—
20	$-37{,}4$	—

1) P. Tuorila, K. Beih. 27, 44 (1928).

Scanned with OKEN Scanner

novalenţi. In tabela 39 se compară influenţa cationilor mono şi bivalenţi asupra variaţiei valorii potenţialului ζ al particulelor unei suspensii de argilă, încărcate negativ.

Acţiunea principală o are ionul de semn contrar. De exemplu, particulele de argilă, încărcate negativ se descarcă prin cationi încărcaţi cu electricitate de semn contrar, valenţa cationilor având o mare importanţă [1]). Cu cât este mai mare valenţa cationului, cu atât e necesară o concentraţie mai mică de electrolit pentru micşorarea valorii potenţialului ζ (Freundlich [2]). După acţiunea lor crescândă cationii se pot aranja în modul următor:

$$K^+ < Ba^{++} < Al^{+++} < Th^{++++}$$

In tabela 40 sunt date ca exemple valorile concentraţiei cationilor, la care se produce o schimbare egală a potenţialului la limita sticlă-apă.

Tabela 40

Concentraţiile cationilor, la care se produc variaţii identice ale potenţialului la limita sticlă-apă

(după datele lui Powis [3])

Electrolitul	Concentraţia electrolitului în milimoli
KCl	25
$BaCl_2$	0,87
$AlCl_3$	0,02
$ThCl_4$	0,015

Acţiunea crescândă a cationilor nu variază proporţional cu valenţa lor, ci mult mai puternic — regula lui Schulze-Hardy. Pe baza datelor tab. 40, raportul concentraţiilor cu acţiune identică, va fi:

$$K^+ : Ba^{++} : Al^{+++} : Th^{++++} = 1670 : 58 : 1{,}3 : 1.$$

1) Vezi lucrarea lui I. I. Jucova şi M. Socolova, J.R.F.H., O. 61, 1081 (1939).
2) H. Freundlich, Kapillarchemie 1, 367, 4 Aufl., 1930.
3) F. Powis, Z. Phys. Ch. 89, 91 (1915).

Scanned with OKEN Scanner

O influență analoagă a valenței ionului asupra potențialului se poate observa la cercetarea fenomenului de electroforeză. Astfel, aceiași autori au studiat influența anionilor și cationilor complecși asupra particulelor coloidale ale solului electronegativ de As_2S_3 și asupra solului electropozitiv (FeO.OH). Primului sol i se adaugă electrolitul sub forma sărurilor complexe de cobalt și se determină concentrația, care avea aceeași influență asupra micșorării potențialului. La al doilea sol s'au adăugat săruri complexe cu anioni de diferite valențe (tab. 41). Din datele acestei tabele se vede că asupra particulelor încărcate negativ de As_2S_3 au influență în special cationii polivalenți, iar asupra particulelor încărcate pozitiv de FeO.OH au influență anionii polivalenți și că sarcina fazei solide se descarcă cu ajutorul ionilor de semn contrar.

Tabela 41

Influența sărurilor complexe asupra coagulării solurilor de A_2S_3 și FeO.OH (După Freundlich și Zeh[1])

Denumirea solului	Electrolitul	Concentrația electrolitului în milimoli
As_2S_3 (−)	$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]^+Cl$	56
	$[Co(NH_3)_5Cl]^{++}Cl_2$	9
	$[Co(NH_3)_6]^{+++}Cl_3$	2,1
	$[(NH_3)_4Co\langle^{NH_2}_{OH}\rangle Co(NH_3)_4]^{++++}Cl_4 4H_2O$	1,2
	$[Co[(OH_2)_2Co(NH_3)_4]_3]Cl_6^{++++++}$ . . .	1,0
FeO. OH. (+)	$K[Au(CN)_2]^-$	320
	$K_2[Pt(CN)_4]^{--}$	17
	$K_3[Cu(CN)_4]^{---}$	9
	$K_4[Fe(CN)_6]^{----}$	3,1

In tab. 40 au fost indicate datele obținute cu soluțiile sărurilor simple. Aceste săruri se descompun ușor prin hidroliză, ceeace complică fenomenul; deaceea s'au luat săruri complexe,

1) H. Freundlich u. H. Zeh, Z. phys. Ch., 114, 65 (1925).

Scanned with OKEN Scanner

care nu se supun hidrolizei (tab. 41). In acest fel se excludea posibilitatea apariţiei ionilor H^+ sau OH^- care stânjeneau determinarea.

O asemenea relaţie între valenţa ionului, care-şi descarcă suprafaţa, şi între concentraţia acestui ion, la care acţiunea de descărcare decurge mult mai repede decât creşterea valenţei, se numeşte **regula valenţei.** Această regulă se poate formula în modul următor: capacitatea de descărcare a ionilor, încărcaţi cu electricitate de semn contrar cu sarcina suprafeţei, este cu atât mai mare, cu cât este mai mare valenţa lor. Concentraţia necesară pentru atingerea unei micşorări egale de potenţial nu variază proporţional cu valenţa, ci mult mai repede.

După Freundlich, variaţia potenţialului în funcţie de valenţa ionului se numeşte **adsorbţia ionilor.** Freundlich explică acest fenomen în modul următor:

Să presupunem că avem o suprafaţă a unui corp solid, încărcată negativ, care serveşte drept adsorbant pentru sarea noastră. La adsorbţia cationilor de diferite valenţe (de ex. K^+, Ba^{++}, Al^{+++}) se va produce descărcarea suprafeţei, cantitatea de cationi adsorbiţi pentru atingerea punctului isoelectric, trebuind să fie invers proporţională cu valenţa lor, adică:

$$\frac{x}{1} : \frac{x}{2} : \frac{x}{3}.$$

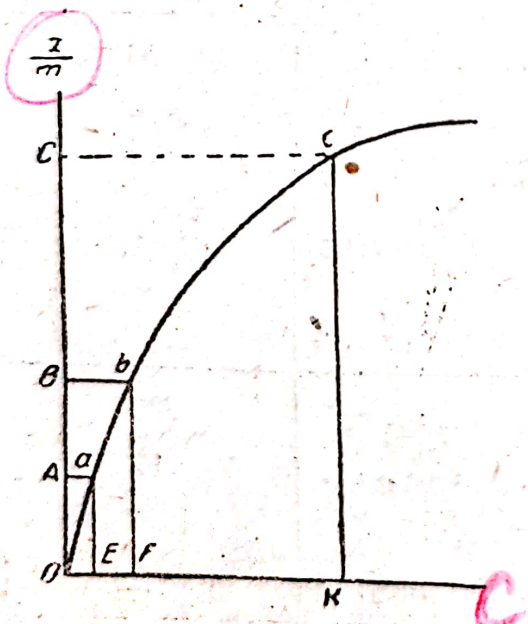


Fig. 102. — Adsorbţia şi variaţia potenţialului.

Raportându-ne acum la fig. 102 în care este reprezentată isoterma de adsorbţie (pe axa ordonatelor s'au luat cantităţile de substanţă adsorbită, iar pe axa absciselor — concentraţia electrolitului) să luăm aceste cantităţi pe ordonată

$$OA : OB : CC = \frac{x}{3} : \frac{x}{2} : \frac{x}{1}.$$

şi să notăm punctele respective cu **a, b, c,** pe curba de adsorbţie. Să determinăm acum pe axa absciselor concentraţia cationilor în soluţie; obţinem segmentele OE, OF şi OK. Este uşor de observat că raportul OE : OF : OK este mult mai mare decât raportul 1:2:3, ceeace coincide cu influenţa discutată mai sus a valenţei ionului de semn contrar.

Teoria de adsorbție a lui Freundlich, care a jucat un mare rol în chimia coloidală, nu poate fi considerată complect justă, căci aici a fost admisă fără dovezi situația că adsorbția ionilor de diferite valențe se exprimă printr'una și aceeași curbă. Un șir de autori, iar mai târziu chiar însuși Freundlich [1]) au indicat cazuri în care această teorie nu se poate aplica. A. I. Rabinovici [2]) și colaboratorii lui au cercetat detaliat relația între scăderea potențialului ζ și concentrația electroliților adăugați și au făcut critica teoriei lui Freundlich. Toate acestea nu permit încă să ne dezicem de această teorie, ci denotă numai că ea nu prezintă o valabilitate atât de generală cum s'a părut la început.

Fenomenul variației potențialului ζ nu decurge atât de simplu. Adăugarea electrolitului nu trebue să producă neapărat o micșorare a potențialului; se întâmplă des ca la concentrații mici să se producă o creștere, care atinge un maxim, iar la creșterea ulterioară a concentrației, potențialul începe să scadă, ajungând la zero. La ionii polivalenți, încărcați cu electricitate de sens contrar, se produce instantaneu o scădere bruscă de potențial până la zero, după care are loc încărcarea suprafeței cu electricitate de sens contrar. O creștere ulterioară a concentrației electrolitului mărește potențialul care și-a schimbat semnul, îl aduce la un maxim, și la concentrații mari îl schimbă din nou. Cele spuse sunt ilustrate prin curbele (fig. 103), obținute de Freundlich și Ettisch [3]) la cercetarea potențialului de curgere într'un capilar de sticlă, folosind formula (111). Pe axa ordonatelor sunt luate valorile ζ, iar pe axa absciselor — valorile logaritmului concentrației în moli ($\lg c$). Pe figură se vede ascensiunea curbelor până la maxim la adăugarea KCl și $BaCl_2$, coborîrea bruscă a curbelor la adăugarea $La(NO_3)_3$ și $Th(NO_3)_4$ și schimbarea semnului potențialului la adăugarea $Th(NO_3)_4$.

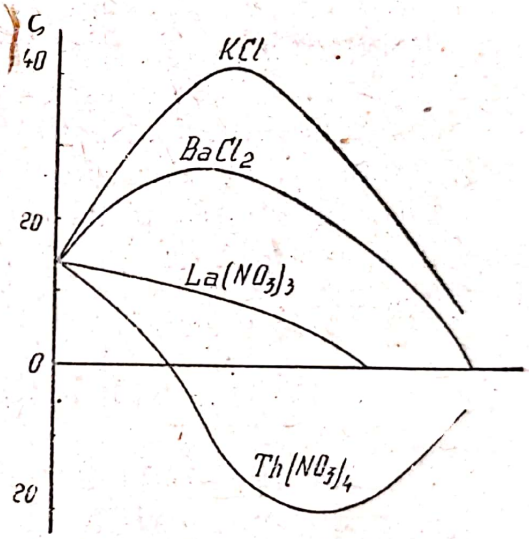


Fig. 103. — Variația potențialului ζ la adăugarea electroliților.

1) H. Freundlich, K. Joachims u. G. Ettisch, Z. phys. Ch. 141, 129 (1929); H. Freundlich, Fortschritte der Kolloidchemie, 39, 1926.

2) A. I. Rabinovici, J. F. H. 5, 220 (1934).

3) H. Freundlich, u. Ettisch, Z. phys. Ch. 116, 401 (1925).

XVIII. SUSPENSIILE

Pentru obținerea suspensiilor sunt necesare următoarele condiții:

1) un mare grad de dispersiune, pentru ca particulele să se depună destul de încet;

2) legătura particulelor cu lichidul, pentru ca particulele să fie împiedicate să se contopească în timpul mișcării lor;

3) prezența sarcinii electrice la particule, pentru a se împiedica ciocnirea și coagularea particulelor în mișcare.

Pentru obținerea unei suspensii substanța se fărâmițează mecanic, sistemul cu energie superficială mică și cu un mic grad de dispersiune trecând astfel într'un sistem cu un mare grad de dispersiune și cu energie liberă mai mare.

La sfărâmare prin malaxare, șlefuire, măcinare, trebue cheltuită energie pentru învingerea durității corpului, care se dispersează.

1. STRATUL DE ADSORBȚIE

In anul 1913, Dumanschi [1]) a observat că la suprafața particulelor disperse există întotdeauna învelișuri lichide stabile. Aceste învelișuri îngreunează contopirea particulelor una cu alta. Legile umectării arată diferența între particulele liofile și liofobe. Astfel, sunt hidrofile prafurile de ZnO, Fe_2O_3, $MgCO_3$ și altele, iar hidrofobe: cărbunele, din care s'a extras cenușa [2]), suspensiile de parafină, negrul de fum, cauciucul. Mai târziu, același autor a desvoltat ipoteza lui și bazându-se pe un șir de lucrări ale altor autori a exprimat părerea despre „lichidul legat", la suprafața particulelor liofile.

Dereaghin [3]), studiind umectarea, a indicat existența unui

---

1) A. Dumanschi, Despre soluțiile coloidale, Chiev 1913.

2) A. Dumanschi, K. Z. 65, 178 (1933). Liofilia sistemelor disperse, editia V. G. U. 1940.

3) B. Dereaghin. Izv. AN. U.R.S.S. OMEN 1936, 741; 1937, 1119. Kol. J. 5, 257, 605 (1939).

strat rezistent și variabil de lichid pe suprafața solidului, a emis teoria acestui fenomen și a determinat grosimea acestui strat care atinge valori foarte mari — până la 0,075 μ.

Astfel, particulele suspensiei, liofile față de mediul de dispersiune, sunt solid legate de lichid și fiind îmbibate, nu se pot lipi ușor una de alta — **nu se pot coagula** — ci formează o turbureală destul de stabilă la un grad destul de mare de dispersiune. Învelișul lichid joacă rolul de **stabilizator.**

Particulele liofobe nu posedă un astfel de înveliș; ele se împreunează ușor, se **autocoagulează.** De ex., prafurile de ZnO, MgO, Fe_2O_3 ș. a. nu pot da suspensii câtuși de puțin stabile în hidrocarburi. Cercetând problema stabilității emulsiilor, am menționat rolul emulgatorilor, care schimbă suprafața particulelor liofobe ale emulsiei în particule liofile. Procedând în mod analog, se pot stabiliza și particulele suspensiilor. Pentru aceasta se introduce un stabilizator tensioactiv, care se adsoarbe cu grupa lui polară pe ZnO, MgO ș. a. „disolvându-se", prin radicalul lui hidrocarbonat, în mediul de hidrocarbură. Astfel de stabilizatori pot fi, în exemplul nostru, acizii oleic, stearic și alcoolii cu catenă hidrocarbonată lungă (octilic, propilic). Stabilizatori deosebit de buni sunt substanțele ale căror grupe polare se fixează chimic pe suprafață, de ex. COOH pe ZnO sau $MgCO_3$.

Deoarece fenomenele de adsorbție sunt deosebit de clare la concentrații mici, iar după atingerea stratului superficial saturat o mărire ulterioară a concentrației nu mai are importanță, stabilizarea suspensiei atinge și ea limita ei la concentrațiile mici de substanță tensioactivă și deaceea un mare exces al acesteia este inutil.

Înafară de aceasta, la adsorbția substanțelor tensioactive din soluții, la limita solid-lichid (cap. XV) regula lui Traube-Duclaux e valabilă și în acel caz, când polaritatea fazelor este diferită: un dipol și o fază nepolară.

Regula nu se evidențiază clar, când nu există o asemenea diferență între însușirile de polaritate ale fazei disperse și ale mediului de dispersiune [1]).

Această regulă se aplică la explicarea fenomenului de stabilizare.

P. A. Rebinder [2]) și școala lui au efectuat multe lucrări referitoare la problema suspensiilor, la stabilitatea lor și la importanța lor în industrie.

---

1) P. A. Rebinder, Cercetări asupra fizico-chimiei suspensiilor tehnice. M. 1933; L. P. Solovieva, Koll. J. 5, 886 (1939).

2) P. A. Rebinder, Izv. AN. U.R.S.S. OMEN, 1936, 639, 707.

Scanned with OKEN Scanner

Pe baza celor spuse, putem să ne reprezentăm structura particulei în felul următor (fig. 104): Particula solidă A este înconjurată de o peliculă moleculară, rezistentă, de adsorbție B, din molecule orientate, în jurul căreia se dispune sfera moleculelor mediului C formată din straturi de molecule, parțial orientate. Această orientare dispare treptat la îndepărtarea de suprafața particulei și se contopește treptat cu mediul de dispersiune în care se găsesc particulele. Prezența unei astfel de sfere nu numai că întârzie sedimentarea, dar împiedică particulele să se apropie una de alta la o astfel de distanță, care ar permite atracția lor reciprocă și coagularea.

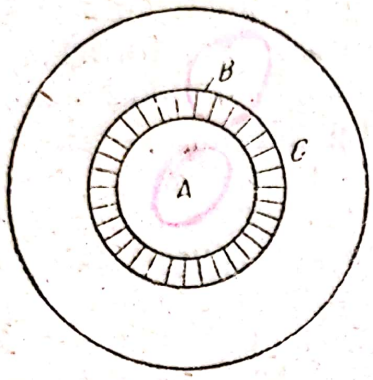


Fig. 104. — Structura liosferei unei particule de suspensie.

2. SARCINA ELECTRICĂ ȘI STABILITATEA

O altă cauză care contribue la stabilitatea suspensiilor este sarcina electrică a particulelor, care se poate forma grație adsorbției dipolilor, a adsorbției ionice și a altor fenomene electrice la suprafața particulei (a potențialului).

Sarcina se arată a fi un factor stabilizator, din cauza că particulele încărcate electric nu se pot ciocni în mișcarea lor, din cauza respingerii electrostatice. Starea electrică a particulei coloidale se compune din sarcina electrică pozitivă sau negativă, legată solid de particulă și care determină încărcarea particulei însăși și dintr'o sferă ionică difuză, care se compune lângă suprafață numai în ioni de semn contrar semnului particulei, căreia, pe măsura îndepărtării de suprafața particulei, încep să se adauge ioni de alt semn, trecându-se treptat la starea normală a ionilor de electrolit în soluție.

Astfel, întreaga particulă dispersă este un sistem destul de complicat, compus: 1) dintr'un nucleu cristalin sau lichid (emulsie), 2) un strat de adsorbție monomolecular, 3) un înveliș lichid, mai dens la suprafața particulei, care trece treptat în mediul de dispersiune, 4) un strat ionic, legat solidar și 5) un strat ionic difuz, cu sarcină electrică contrară încărcării particulei, care se deplasează liber în timpul fenomenelor de electroforeză și electroosmoză.

Intreg acest sistem se numeşte **micel,** sarcina micelului poate fi variată, introducându-se electroliţi ai căror ioni, adsorbindu-se, pot, fie să mărească sarcina şi potenţialul ζ, **stabilizând** astfel sistemul, fie să micşoreze potenţialul ζ, micşorând totodată stabilitatea sistemului sau, cu alte cuvinte — sensibilizându-l.

Regula valenţei, găsită pentru variaţia potenţialului este pe deplin aplicabilă variaţiilor stabilităţii sistemului. Astfel, ionii cu sarcina opusă sarcinii particulei, micşorează sarcina şi stratul difuz, din care motiv dispare unul din factori stabilizării şi sistemul devine mai puţin stabil. In fig. 105 este dată schema lui Kruyt [1]) care arată aspectul pe care-l au micelii la pierderea sau dobândirea factorilor de stabilizare. Figura I reprezintă un micel apărat de sarcina electrică şi de sfera lichidă în stare de stabilitate maximă — o particulă **liofilă** încărcată electric. Figura III reprezintă un micel, lipsit de sarcină electrică, dar având o sferă lichidă, o particulă **liofilă** în stare **isoelectrică.** Figura II reprezintă un micel, lipsit de sfera lichidă şi având sarcină electrică — o particulă **liofobă,** încărcată electric. Figura IV reprezintă un micel lipsit şi de sarcină şi de sfera lichidă, care este sistemul cel mai puţin stabil. Fig. V şi VI reprezintă miceli care au schimbat semnul sarcinii electrice.

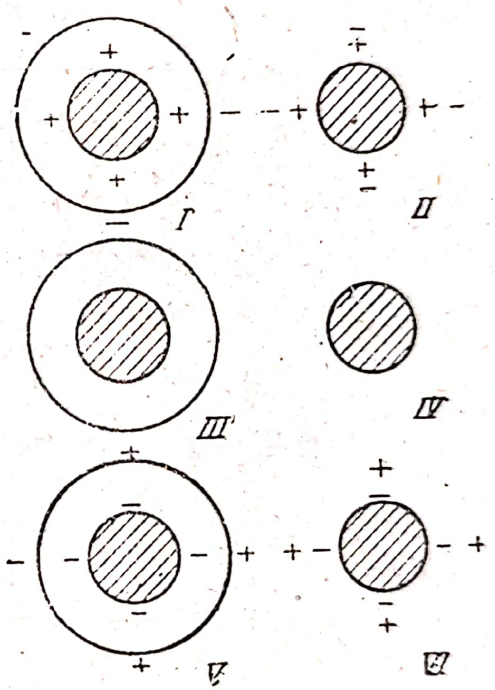


Fig. 105. — Schema lui Kruyt.

Având un astfel de sistem şi ştiind cum se schimbă sarcina pe suprafaţă şi cum se poate varia liofobia particulei, suprapunându-i un strat de adsorbţie de substanţă tensioactivă, se poate, după dorinţă, regla stabilitatea suspensiilor. După cum vom vedea mai târziu, o particulă se poate face hidrofilă, prin adsorbţia substanţelor capilar-active coloidale, aşa cum s'a vorbit mai sus, în capitolul despre emulsii. Astfel, stabilizatori buni pentru suspensiile de argilă sunt gelatina, huma ş. a. Adăugând suspensiilor soluţii de electrolit se poate mări potenţialul, contribuind astfel la stabilitatea suspensiei, sau se poate

1) H. R. Kruyt, K. Z. 31, 338 (1922); Z. phys. ch. 100, 250 (1922).

micșora acest potențial făcând ca sistemul să fie puțin stabil, sau în sfârșit, se poate schimba semnul potențialului.

Drept exemplu reprezentativ de sistem hidrofil poate servi suspensia de caolină [1]). În apă, sarcina particulelor este negativă, la adăugarea soluțiilor diluate de $FeCl_3$ stabilitatea scade. Stabilitatea minimă coincide cu punctul isoelectric. Mai departe, odată cu mărirea concentrației de $FeCl_3$ particulele de caolină își schimbă semnul, devin încărcate pozitiv și stabilitatea crește.

Trebue menționat, că sarcina suprafeței și hidrofilia ei, adică posibilitatea de a forma o sferă lichidă se influențează reciproc (Dumanschi 1913).

Drept exemplu pentru relația între capacitatea de a lega apa prin adsorbție și variația potențialului ζ, obținută prin a-

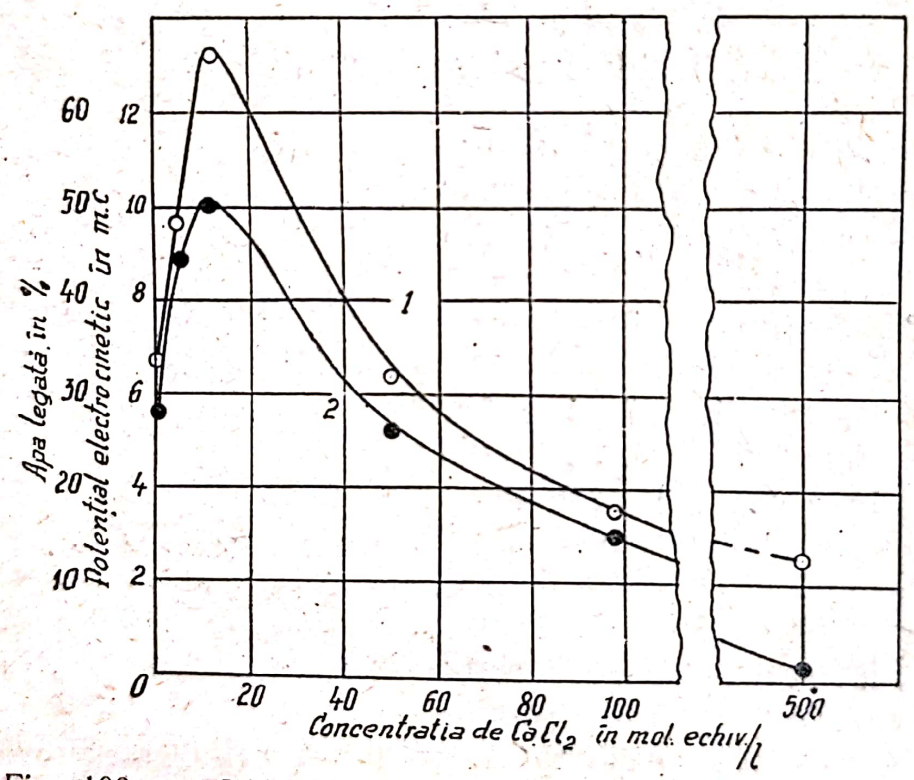


Fig. 106. — Hidrofilia și potențialul ζ: 1. Cantitatea de apă legată; 2. Valoarea potențialului electrocinetic.

dăugare de electrolit, poate servi o masă fărămițată de turbă. [2]). În fig. 106 s'a luat pe axa absciselor concentrația $CaCl_2$, iar pe ordonată — cantitatea de apă legată prin adsorbție și poten-

---

1) I. I. Jucov și M. I, Socolova, J. R. F. H. O. 61, 1081 (1929).
2) A. Dumanschi, M. Ciapec, T. Buraveev și E. Surâghina,, Koll. J. 3, 99 (1930).

țialul respectiv. Curba 1 dă cantitatea de apă legată, curba 2 — valoarea potențialului electrocinetic. Amândouă aceste curbe variază.

3. DISPERSIUNEA

Dispersiunea unei suspensii, în cazul unui grad mic de dispersiune, se determină cel mai comod prin metoda sedimentării (Cap. II), ceeace se vede clar din formula (3) și tabelele 2 și 3. La un grad mare de dispersiune (coloidal) trebue să se recurgă la centrifugă și ultracentrifugă (formula 9) sau la ultramicroscop [formula (38)].

Inafară de aceasta, formula lui Rayleigh (34) permite deasemenea determinarea dispersiunii particulelor coloidale. Această metodă a fost folosită de Mie [1]) (1908) care a rezolvat problema formei particulelor coloidale ale metalelor: Experiențele lui au arătat că aceste particule aveau forma unei sfere, sau una apropiată de aceasta.

La un mare grad de dispersiune, frecarea internă a solurilor particulelor hidrofobe, încărcate electric, nu se supune legii lui Einstein (49), fiindcă particulele încărcate se influențează reciproc la o distanță mai mare decât cele neîncărcate. Această influență mărește vîscozitatea solului, ceeace a fost indicat de Smoluchovschi [2]); el a dat o formulă care leagă valoarea frecării interne de potențialul ζ al particulei:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\,\varphi\left[1 + \frac{1}{\chi\eta_0 r^2}\left(\frac{D\zeta}{2\pi}\right)^2\right] \qquad (114)$$

unde χ este conductibilitatea electrică. Semnificația celorlalte valori este cunoscută.

Cercetând structura micelului, am presupus că suprafața lui este peste tot identică. In realitate, nu este așa. Suprafața particulei poate fi foarte neomogenă. De ex. pe una și aceeași particulă pot exista atât sectoare hidrofile, cât și hidrofobe; deaceea stabilizatorul și învelișul apos se pot dispune foarte neomogen pe suprafața ei. Folosind fenomenele de adsorbție se poate determina suprafața specifică a suspensiei — o valoare foarte importantă pentru caracteristica acestor sisteme. Considerând că stratul de adsorbție are o structură monomoleculară,

1) G. Mie, Ann. phys. 25, 377 (1908).
2) M. Smoluchovschi, K. Z. 18, 190 (1916).

Panet [1]) a propus, iar Kolthoff [2]) a elaborat o metodă pentru determinarea suprafeței particulelor unei suspensii după cantitatea coloranților adsorbiți (albastrul de metilen, cristalviolet ș. a.). Metode mai perfecționate sunt metodele adsorbției substanțelor radioactive, propuse de același autor [3]). Aceste metode dau posibilitatea de a se determina suprafața absolută a particulelor cu o mare precizie.

Pentru lămurirea însușirilor sistemelor coloidale s'a acordat o mare atenție fenomenelor superficiale, care au loc pe suprafețele microscopice de separație. Regulile găsite au fost trecute direct asupra sistemului de tipul emulsiilor, suspensiilor, iar mai departe — asupra solurilor foarte disperse. Aici nu trebue uitat, că o asemenea trecere pur mecanică a însușirilor macrosuprafețelor asupra ultrasuprafețelor particulelor coloidale, nu este întotdeauna posibilă. Despre aceasta s'a vorbit la începutul cărții, când s'a tratat problema atât de importantă a energiei superficiale a sistemelor coloidale, care nu creștea monoton odată cu creșterea valorii suprafeței particulelor, ci trecea printr'un maxim. La același lucru ne putem aștepta și la fenomenele de adsorbție la formarea liosferelor în jurul particulelor coloidale. Vorbind despre potențialul ζ și despre straturile ionice difuze, deobicei se aplică în mod tacit regulile suprafețelor mari asupra particulelor coloidale. Kruyt [4]) arată foarte just că nu se poate considera un fenomen care se produce pe macroelectrozi pe particulele coloidale metalice, care sunt microscopice.

Apoi, trebue avut în vedere că odată cu variația gradului de dispersiune, diferitele însușiri ale particulelor coloidale și de aici și ale sistemului, variază diferit [5]). Deaceea însușirile sistemelor disperse pot diferi calitativ foarte mult unele de altele, pe măsura variației gradului de dispersiune. De ex., dacă particula posedă unele însușiri, exprimate cantitativ prin **a, b, c** la o rază **r**, atunci la o altă rază r_1 valorile **a, b, c,** nu se vor schimba numai devenind $a_1 b_1 c_1$ — ci va varia și raportul între ele și anume $a_1 : b_1 : c_1$ nu vor fi egale cu **a:b:c**, adică sistemul capătă alte însușiri. Una din problemele chimiei coloidale este

---

1) F. Panet u. Radu, Ber. 57, 1221 (1924).

2) J. M. Kolthoff u. Ch. Rosenblum, J. Am. Ch. Soc. 55, 851, 2656 (1933).

3) F. Panet u. Vorwek, Z. Phys. Ch. 101, 445 (1922); V. T. Hiopin și M. Merculova, J. F. H. 13, 1282 (1939).

4) H. R. Kruyt u. H. L. van Nouhuys, K. Z. 92, 325 (1940).

5) H. C. Hamaker, Trans. Farad. Soc. 36, 186 (1940).

lămurirea dependenței însușirilor sistemelor de gradul lor de dispersiune, considerând această dependență într'un sens nu îngust, ci larg.

4. ADSORBȚIA DE SCHIMB

S'a arătat mai sus, că din cauza disociației electrolitice a moleculelor stratului superficial sau datorită adsorbției selective a ionilor soluției, pe suprafață se formează un dublu strat electric, compus dintr'un strat interior, solid legat, și dintr'un strat exterior de ioni, difuz și mobil. Ionii prezenți în soluție nu influențează aproape deloc asupra ionilor stratului interior, care par a fi o parte componentă a suprafeței particulei coloidului. Stratul exterior de ioni denumit în literatură „strat adsorbit" este mai dinamic și poate fi înlocuit ușor cu ioni de același semn din soluție. Fenomenul de înlocuire a ionilor micelului cu ionii soluției se numește **permutare adsorbtivă.** Această permutare amintește reacțiile chimice obișnuite de schimb; diferența între ele constă în aceea că în primul caz ea are un caracter de suprafață, iar în al doilea caz, permutarea se produce în volum.

O adsorbție pur selectivă a unuia din ionii soluției se numește **adsorbție polară,** spre deosebire de **adsorbția apolară,** când se adsoarbe întreaga moleculă. Adsorbția selectivă este întotdeauna însoțită de deplasarea ionului adsorbit, deaceea ea trebue considerată ca o adsorbție de schimb.

Suspensiile (solurile) posedă o suprafață specifică mare și deaceea este clar că trebue dată o mare atenție adsorbției de schimb, care influențează asupra însușirilor electrice ale suprafeței.

Adsorbția de schimb (permutarea) are o mare însemnătate practică, atunci când e vorba de sisteme disperse coloidale (roce, argilă, cărbune, diferitele precipitate disperse, organisme animale și vegetale, etc.). La sistemele disperse solide, adsorbția de schimb a fost constatată pentru prima dată de agrochimiști, ceeace se explică prin marea ei importanță practică în agricultură.

La soluri, adsorbția de schimb în legătură cu coagularea a fost cercetată de Freundlich [1]), Kruyt [2]), Rabinovici [3]) ș. a. La roce, adsorbția de schimb a fost constatată pentru prima

---

1) H. Freundlich, Z. phys. Ch. 141, 249 (1924).
2) H. Kruyt u. Vewey, Z. phys. Ch. 167, 312 (1934).
3) A. Rabinovici și colab. J. F. H. 5, 534, 724, 969 (1934); 6. 1132 (1936) ș. a.

oară de Way în anul 1850; cercetări mai amănunțite, cât și stabilirea echivalenței schimbului aparțin lui van Bemmelen [1]), Kellner [2]). Mai târziu, adsorbția de schimb la roce, argile și permutiți a fost studiată de Gedroitz [3]), Wiegner și colaboratorii lui [4]).

G. Wiegner distinge următoarele momente ale adsorbției de schimb: intrarea ionului, deplasarea ionului și starea de echilibru a acestor două procese opuse de schimb. După capacitatea lor de a fi adsorbiți, ionii se dispun într'o serie, care coincide aproape complect cu seria lui Hofmeister.

După Wiegner, capacitatea ionilor de a fi adsorbiți, depinde de sarcina electrică, de hidratarea ionilor și de solubilitatea „compusului", pe care-l formează ionul cu adsorbantul.

Fersman [5]) consideră adsorbtivitatea ionilor în legătură cu raza lor de valență, înțelegând prin aceasta raportul între raza ionului și numărul electronilor lui de valență.

Au fost propuse multe ecuații pentru adsorbția de schimb; dintre acestea, cele mai raționale sunt ecuațiile lui Gans [6]) și Gapon [7]), care iau în considerație valența ionilor care se permută. Ecuația adsorbției de schimb după E. Gapon, poate fi reprezentată în forma ei generală în modul următor:

$$x\,[M_1]\,\frac{1}{m} + \frac{1}{n}\,[M_2] \rightleftarrows x\,[M_2]\,\frac{1}{n} + \frac{1}{m}[M_1],$$

unde x este suprafața adsorbantului, M_1 — ionul adsorbit; m, n — valențele acestor ioni; M_2 — ionul soluției, care deplasează ionul M_1.

Aplicând legea acțiunii maselor, se poate obține pentru cazul cel mai simplu, când $m=n=1$, următoarea ecuație:

$$(Q \backsim - Q_{M_2})\,C_{M_2} = KQ_{M_2}\,C_{M_1}, \qquad (115)$$

---

1) Van Bemmelen, Landw. Versuchst., 35 (1888)
2) O. Kellner, Landw. Versuchst 33 (1887).
3) K. Gedroitz, Studiul despre capacitatea de adsorbție a rocelor, 1935.
4) G. Wiegner și colab., K. Z. 36, 341 (1925); 42, 268 (1927). Z. Phil. Bod. 11, 185 (1928), 14, 321 (1929); K. Beih. 38, 99 (1933); G. Wiegner. Lucrări alese 1941.
5) E. Fersman, J. soț. zeml. 9, 10 (1938).
6) R. Gans, Centr. Mineral. Geolog. Paleont. 2023 (1913).
7) E. N. Gapon, J. O. H. 3, 144, 153, 159 (1933).

Scanned with OKEN Scanner

unde Q_∞ este adsorbția maximă, Q_{M_2} — cantitatea cationilor adsorbiți, Q_{M_2} — concentrația de echilibru a ionului M_2, C_{M_1} — concentrația de echilibru a ionului M_1.

Ecuația (115) se poate reprezenta sub forma următoare:

$$\frac{Q_{M_2}}{Q_\infty} = \frac{K\gamma}{1 + K\gamma} \tag{116}$$

unde γ este raportul între concentrațiile ionilor din soluție care se permută.

O ecuație analoagă (116), în care însă nu s'a luat în considerație valența, a fost obținută de Nicolschi [1]).

Ecuația (115) poate fi reprezentată și sub forma ecuației unei drepte, comodă pentru rezolvarea grafică:

$$\frac{1}{Q_{M_1}} = \frac{KC_{M_1}}{Q_\infty C_{M_2}} + \frac{1}{Q_\infty}$$

Pe suprafețele homeopolare, ca de exemplu, la cărbune, capacitatea de adsorbție de schimb poate fi conferită prin prelucrarea lui (călirea în atingere cu apa într'o atmosferă de gaz). In funcție de prelucrarea lui, cărbunele poate avea o sarcină diferită, iar pe suprafața lui poate avea un strat electric diferit, ai cărui ioni vor fi capabili să se permute echivalent cu ionii monovalenți ai soluției.

---

1) Nicolschi, J. F. H. 5, 266 (1934).

Scanned with OKEN Scanner

XIX. FUMURI, PRAFURI ŞI CEŢURI

1. AEROSOLURILE

Am cercetat cazurile a două sisteme disperse în care mediul de dispersiune era lichid — suspensiile şi emulsiile. Am făcut cunoştinţă în aceste exemple cu aplicarea fenomenelor superficiale la studiul sistemelor cu un grad relativ mic de dispersiune. Acum vom trece la studiul sistemelor în care mediul de dispersiune este un gaz. In acest caz substanţa dispersată poate fi în stare solidă — asemenea sisteme le vom denumi **prafuri** (prafuri, fumuri); sau în stare lichidă — **ceţuri.**

Se cunosc deasemenea şi sisteme mixte. De exemplu, în fumuri, faza dispersă poate fi atât solidă (particule de praf, de cărbune nears) cât şi lichidă (picături de apă, ceaţă).

Dispersiunea acestor sisteme este deobicei relativ mică (vezi tab. 42).

Asemenea sisteme disperse gazoase, cu tot gradul lor mic de dispersiune se numesc **aerosoluri,** deşi în realitate se pot denumi soluri sistemele al căror grad de dispersiune nu este mai mic de 10^5. Sistemele cu un grad de dispersiune mai mic ar fi trebuit să fi denumite mai corect **aerosuspensii,** când particulele sunt solide şi aeroemulsii (ceţuri), când particulele sunt lichide: numai pentru fumurile înalt disperse este pe deplin aplicabilă denumirea de aerosoluri. Pentru a nu introduce termeni noi, vom denumi primele sisteme prafuri şi fumuri, iar celelalte, ceţuri.

Tabela 42

Dimensiunile particulelor aerosolurilor
(după Gibbs[1])

Aerosolul	Diametrul particulei în cm.	Gradul de dispersiune
prafuri . .	$> 10^{-3}$	$< 10^3$
ceţuri . . .	$10^{-3} - 10^{-5}$	$10^3 - 10^5$
fumuri . .	$10^{-5} - 10^{-7}$	$10^5 - 10^7$

1) W. H. Mol, K. Z. 81, 225 (1937); W. Gibbs, Aerosolurile (trad.) L. 1929.

Scanned with OKEN Scanner

Aerosistemele au o mare asemănare cu suspensiile și emulsiile. Particulele lor se găsesc în mișcare browniană și se supun aceleiași legi despre care s'a discutat în cap. IX. Sub acțiunea forței de gravitație se produce o sedimentare analoagă a prafurilor și ceților. Pe suprafața particulelor se produc fenomene de adsorbție și particulele pot avea o sarcină electrică. Analog liosolurilor aerosolii dispersează lumina; dispersiunea luminii depinde de mărimea particulelor și de lungimea undei de lumină [1]).

Obținerea și formarea aerosolurilor se produce, fie prin condensare, fie prin dispersiune. Există câteva cazuri de formare a aerosolurilor:

a) **La răcirea vaporilor saturați la o dilatare adiabatică.** Prezența prafurilor pe care se produce condensarea vaporilor influențează asupra dispersiunii ceții obținute. Lipsa prafului dă sisteme mai disperse, căci astfel se formează un număr maxim de centre de condensare. Inafară de aceasta, există o relație între gradul de suprasaturare a vaporilor și tensiunea superficială a lichidului evaporat [2]).

b) **La reacții fotochimice.** De ex. la iradierea vaporilor pentacarbonilului de Fe [3]) se obține un sol de Fe_2O_3; la iradierea vaporilor dimetilatului de Mg se obține un sol monodispers [4]), la iradierea clorului umed se obține o ceață de acid clorhidric.

c) **Prin răcirea produșilor de evaporare.** Pentru aceasta produșii de evaporare obținuți la încălzire se amestecă cu o mare cantitate de aer și se răcesc într'un volum mare. Astfel se obțin, de ex., ceturile de uleiuri minerale [5]), solul de As_2O_3.

d) **La reacțiile chimice în fază gazoasă,** de ex. la reacția amoniacului cu HCl gazos. La arderea metalelor în aer s'au obținut aerosolii hidroxidului de fier, de cadmiu, de magneziu.

e) **La dispersarea substanțelor solide sau lichide în gaze,** aerosolurile se formează cu **ajutorul acțiunii mecanice,** de ex. prin prăfuire sau explozie. Când vâna este încărcată până la un potențial electric înalt (de câteva mii de volți) se produce o dispersare puternică a lichidului în gaz [6]).

Diferența între aerosoluri și sistemele lichide este deter-

---

1) H. P. Walmsley, Proc. Phys. Soc. 40, 54 (1928); N. O. Gurevici și G. P. Lucinschi, J. F. H. 3, 151 (1932).
2) M. Volmer u. H. Food, Z. phys. Ch. 170, 273 (1934).
3) G. Jander u. A. Winkler, K. Z. 63, 5 (1933).
4) J. Harms u. G. Jander, K. Z. 77, 267 (1936)
5) N. Fuchs, I. Petranov și B. Rotzeig, Act. 5, 893 (1936).
6) Auerbach, K. Z. 43, 114 (1927).

minată de particularitatea mediului gazos. De ex., gazul nu este un mediu în care să se producă fenomenul de disociație electrolitică. Valoarea mică a frecării interioare a gazelor condiționează o mișcare browniană mai energică, ceeace se observă foarte ușor la ultramicroscop, comparând un hidrosol și un fum cu același grad de dispersiune. Particulele fumului au o mișcare mult mai vie decât particulele hidrosolului. De Broglie [1]) a fost primul care a cercetat posibilitatea de aplicare a formulei lui Smoluchovschi-Einstein (55) la sistemele gazoase.

Sedimentarea particulelor sub influența forței gravitației se produce după formula lui Stockes (4). Deoarece însă, frecarea internă este mult mai mică la gaze decât la lichide, viteza de cădere este mult mai mare, ceeace face ca sistemele să fie foarte nestabile.

Prin compararea valorilor de sedimentare a particulelor prafului de argint, date în tab. 43, cu valorile din tab. 2, în care este dată viteza de sedimentare a acestor particule în apă, se poate vedea cu cât mai repede se produce sedimentarea particulelor în aer. In tab. 43 sunt date razele echivalente ale firicelelor de praf; trebue reținut însă că, dacă la sistemele disperse lichide (liosisteme) particulele nu sunt întotdeauna sferice, la suspensiile gazoase forma particulelor este foarte îndepărtată de cea sferică. Structura cristalină a particulelor fumurilor se observă ușor pe fotografiile obținute cu ajutorul supermicroscopului electronic [2]).

Tabela 43

Viteza de sedimentare a particulelor prafului de argint

Raza particulelor r	In aer		In apă
	viteza u în cm/sec	$\frac{1}{u} = \tau$	$\frac{1}{u} = \tau$
1 μ	$12 \cdot 10^{-2}$	8,33 sec.	9,2 min.
10 mμ	$12 \cdot 10^{-4}$	1,4 min.	16 ore
10 mμ	$12 \cdot 10^{-6}$	2,3 ore	68 zile
1 mμ	$12 \cdot 10^{-8}$	9,6 zile	19 ani

1) De Broglie, C. 2. 148, 1163, 13515 (1909).
2) H. Mahl, K. Z. 91, 114 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru aerosoluri formula lui Stockes nu se poate aplica fără o corecție, căci moleculele se găsesc în gaze la o distanță relativ mare una de alta (drumul liber al moleculelor aerului la presiune normală este egal cu aprox. 10^{-5} cm.), întrecând de 300 ori dimensiunea moleculelor; în schimb, în lichid, moleculele sunt foarte apropiate una de alta. In consecință, particulele mici ($<10^{-5}$ cm.) vor sări din timp în timp în spațiile intermoleculare, fără să fie supuse frecării și vor cădea mai repede decât o cere formula lui Stockes.

Acest lucru a fost observat de Cunningham [1]) și Millikan [2]), care au propus următoarea formulă, ce leagă viteza u a firicelului de praf în sedimentare de valoarea parcursului liber λ al moleculei mediului gazos și cu raza r a firicelului de praf:

$$u = \frac{2}{9} r^2 g \frac{\delta_1 - \delta}{\eta}\left(1 + \frac{A\lambda}{r}\right)$$

unde δ, este densitatea particulei disperse, care este egală cu densitatea substanței numai în cazul picăturilor lichide (ceților) (pentru particulele solide, care sunt deobicei agregate de particule mai mici, densitatea este de vreo 10 ori mai mică decât cea reală [3]) δ — densitatea gazului, η — frecarea internă a gazului, $A = 1{,}63$ și g — accelerația gravitației.

Inafară de această metodă se mai cunosc multe altele, bazate pe fotometrie, pe numărătoarea directă a particulelor sedimentate, pe cercetarea roentgenogramelor și electronogramelor [4]).

2. STRUCTURA ȘI INSUȘIRILE SISTEMELOR AERODISPERSE

Pe suprafața particulelor aerodisperse, ca și pe particulele lio-sistemelor (sistemelor lichide) se găsește un strat de molecule adsorbite ale mediului. Un astfel de strat de adsorbție contribue la stabilitatea sistemului, căci la atingerea particulelor el împiedică atracția și contopirea lor în fulgi.

Conform teoriei lui Langmuir, la presiuni mici de gaz pelicula de adsorbție este monomoleculară. La presiuni mari este, însă, posibilă formarea unei sfere cu mai multe straturi. Atunci,

---

1) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A), 83, 357 (1910).
2) R. Millikan, Phys. Z. 11, 1097 (1910).
3) G. J. Romașev, Schema teoretică a sedimentării și coagulării prafurilor industriale L. 1935.
4) In articolul lui Ouang-Te-Tchao, C.r. 204, 852 (1937) se dă comparația metodelor de determinare a dimensiunilor particulelor în ceți.

Scanned with OKEN Scanner

în jurul particulelor prafurilor, fumurilor și ceţurilor există un fel de sferă de adsorbţie gazoasă, din gaz comprimat a cărui presiune este mare la suprafaţa particulelor și, scăzând destul de repede, ajunge la presiunea gazului înconjurător. Prezenţa sferei gazoase explică dece prafurile fine nu se contopesc, putând fi foarte des transvazate, la fel cu lichidele. Invelișul de aer apără particulele de udare, deaceea fumul poate să treacă prin apă, fără ca particulele să rămână în ea. Volumul gazului adsorbit întrece adesea volumul particulelor disperse care l-au adsorbit. De exemplu, [1]) la un litru de funingine revin numai 50 cm^3 funingine propriu zisă solidă, pe când volumul de aer, adsorbit de ea, raportat la presiunea și temperatura normală ar ocupa 2,5 l. Acest exemplu denotă că lângă particule aerul este comprimat.

Trebue totuși menţionat că există o serie de date experimentale, care neagă prezenţa pe particule a unei mari cantităţi de gaz adsorbit [2]).

Adesea, particulele solide ale fumului servesc drept centru de condensare a vaporilor de apă, explicându-se astfel formarea ceţurilor mari în centrele industriale. O asemenea condensare a apei s'a observat pe particulele de cărbune de fum.

Fumul (funinginea) obţinut la arderea incomplectă a ţiţeiului are pe suprafaţa sa un înveliș de ţiţei [3]). Asupra stabilizării fumurilor are influenţă adsorbţia substanţelor tensioactive, care, formând un strat orientat de molecule, împiedică contopirea particulelor [4]).

Făcând o analogie între stabilizarea aero- și liosistemelor, trebue menţionată diferenţa esenţială, care există între ele și care constă în aceea că în lichide este mai ușor de a se ajunge la sisteme stabile prin crearea de pelicule rezistente, care să împiedice contopirea particulelor. Deaceea, în general, aerosistemele sunt mult mai puţin stabile decât sistemele disperse lichide.

Particulele de praf și ceaţă sunt numai la începutul formării lor, neutre din punct de vedere electric; deobicei, însă, ele

---

1) W. Gibbs, Praful și pericolul pe care-l prezintă în industrie (trad.) 28, L. 1930.

2) O. Brandt, K. Z. 85, 24 (1938).

3) R. Irvine, J. Ch. Soc. 8, 377, 378 (1889); 9, 110 (1890); W. Gibbs, Aerosolurile (trad.) L. 1929.

4) E. Rumeanţeva, J. H. 2, 283 (1931).

Scanned with OKEN Scanner

au o sarcină electrică, formată fie prin adsorbţia directă a ionilor gazului [1]), fie datorită contactului între două faze, fie din cauza acţiunii unui factor ionizant — lumina ultravioletă sau substanţe radioactive. Semnul sarcinii particulelor de praf depinde şi de compoziţia chimică a prafului; astfel, substanţele puternic bazice (varul) dau prafuri încărcate negativ, iar cele acide — prafuri încărcate pozitiv (tab. 44).

Tabela 44

Sarcina electrică a prafurilor

Substanţa	Sarcina electrică	Substanţa	Sarcina electrică
cărbune	+	făină	—
nisip	+	oxid de fier	—
clorura de natriu . .	+	oxid de magneziu .	—
dextrina	—	zinc	—
amidonul	+	oxid de zinc	—

La suspensii şi soluri o mărime electrică caracteristică este potenţialul ζ, iar la aerosisteme — valoarea sarcinii particulei. Determinarea acestei valori se face după o metodă specială [2]).

Sistemele disperse gazoase, în care particulele izolate una de alta şi potenţialele particulelor pot fi foarte diferite, se deosebesc fundamental de sistemele lichide. Câteodată sistemul se compune din particule, încărcate cu electricitate de sens contrar [3]), iar printre ele se găsesc şi particule electric neutre. La aceste sisteme nu există o relaţie între gradul de dispersiune şi mărimea sarcinei electrice. Sistemele cele mai stabile sunt sistemele cu particule încărcate cu electricitate de acelaş fel.

In timpul de faţă se dă o mare importanţă cercetării sistemelor aerodisperse în meteorologie [4]). Intr'un număr de cazuri, formarea aerosistemelor este nedorită, întrucât: 1) ele contribue

1) P. Ahrend u. H. Kallman, Z. phys. Ch. 35, 421 (1926); G. Jander u. A. Winkel, K. Z. 62, 10 (1933).

2) N. Fux şi I. Petranov, J. F. H. 4.567 (1933), 7, 372 (1936).

3) De Broglie, Ann. chim. phys. [8] 16, 5 (1909); C. r., 148, 1457, 149, 923, 924, (1909).

4) A. Wigand, Naturwiss, 18, 31, 265 (1930); Phys. Z. 31, 204 (1930); H. Grimm, K. Z., 54, 1 (1934); E. Kleinschmidt, Handbuch der meteorologischen Instrumentenkunde und ihre Auswertung, 1935.

la antrenarea elementelor prețioase (praful în metalurgie); 2) impurifică produsele; 3) au o acțiune dăunătoare asupra sănătății (fumul); 4) dau cu aerul amestecuri explozive periculoase, (praful de cărbune, de zahăr, de făină); 5) adsorb puternic lumina.

Stabilitatea fumurilor este în funcție de un grad mare de dispersiune, de o energie superficială mică a particulelor, de formarea în jurul particulelor a unei sfere gazoase, și de sarcină. Metodele de luptă cu stabilitatea aerosistemelor trebue să fie bazate pe înlăturarea acțiunii factorilor care le stabilizează. Aceste metode de luptă sunt următoarele: 1) depunerea prafului cu ajutorul aspiratoarelor de praf, a centrifugelor, etc.; 2) filtrarea [1]); 3) îndepărtarea prafului prin udare; și 4) prin electroforeză.

Să ne oprim asupra purificării gazelor de fum și praf cu ajutorul curentului de înaltă tensiune. Particulele fumurilor și prafurilor sunt încărcate diferit și la tensiuni mici — viteza lor de deplasare pe electrozi este mică; deaceea se lucrează cu tensiuni foarte mari — nu mai mari de 50.000 volți. Tensiunea se transmite deobicei catodului. Catodul servește drept izvor pentru un puternic flux de electroni, care ionizează gazul, din care cauză se obține o încărcare mai mare (și o schimbare a sarcinii) a particulelor și particulele se transportă mai repede prin electroforeză. Se produce deasemenea și un ciclon electronic, care contribue la transportul particulelor spre anod, unde praful se depune, pierzând sarcina sa. Ideea precipitării fumului a fost experimentată în anul 1824 de Holfeld, experiența de îndepărtare a fumului pe cale electrică, făcută de Hilard a părut curioasă contemporanilor săi (1886), iar însăși aparatura, magică. In același an (1886) Lodge a făcut o încercare nereușită de a aplica metoda electrică pentru îndepărtarea particulelor disperse din fumul de plumb. Abia în anul 1905, Cotrell, în America a abordat rezolvarea practică a precipitării fumului prin electroforeză.

In timpul din urmă, experiențele au arătat că fumurile pot fi precipitate cu ajutorul sunetului de înaltă frecvență. [2]). Această metodă de precipitare este bazată pe aceea că particulele fumului vibrează sub acțiunea undelor sonore, devenind astfel

---

1) H. Witzmann, K. Z. 95, 102 (1941).
2) E. N. la C. Andrade, Trans. Farad, Soc. 32, 1111 (1936); R. C. Parker, Trans. Farad. Soc., 32, 1115 (1936).

mai dese ciocnirile care duc la coagularea particulelor, după care are loc sedimentarea.

Există o valoare optimă a frecvenței. Ultrasunetul de frecvențe foarte înalte, nu produce o acțiune coagulantă atât de puternică, căci undele foarte scurte nu permit formarea agregatelor mari.

La aerosoluri se observă un caz interesant de coagulare sub acțiunea temperaturii. Dacă se introduce un corp fierbinte (200°) în jurul lui, aerosolul se distruge și se obține un spațiu lipsit de fază dispersă [1].

---

1) W. Cawood, Trans. Farad. Soc. 32, 1059 (1936); H. H. Watson, Trans. Farad. Soc. 32, 1073 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

XX. COAGULAREA

1. COAGULAREA ȘI SEDIMENTAREA

Stabilitatea unui sistem dispers în stare de sol este determinată în esență de doi factori: 1) de învelișul lichid și 2) de sarcina electrică a particulei.

Învelișul lichid din jurul particulei și sarcina electrică împiedică particulele să se apropie una de alta în așa măsură, încât, din cauza forțelor de atracție, ele să se contopească în agregate mai mari și să formeze particule secundare.

Să ne oprim mai întâi asupra cazului celui mai simplu al particulelor liofobe, adică atunci când ele nu au un mare înveliș lichid și stabilitatea lor depinde în exclusivitate de sarcina electrică. In acest caz adăugarea electroliților poate descărca particula și particula lipsită de sarcină electrică, poate, în deplasarea ei în lichid sau gaz, să se apropie atât de mult de alte particule, încât să se producă atracția, al cărui rezultat va fi formarea de particule mai complexe.

Procesul contopirii particulelor în agregate se numește coagulare.

Ne este deja cunoscut că în mediile disperse lichide, sub acțiunea forței gravitației, particulele se depun mai repede sau mai încet și se adună la fund. O astfel de depunere, care se produce în sisteme cu orice grad de dispersiune (tab. 2), o vom denumi **sedimentare.**

In cazul coagulării, particulele formează agregate, care sedimentează deobicei mult mai repede decât particulele primare care le-au dat naștere. Astfel, una din consecințele coagulării este o sedimentare mai rapidă [1]). Inafară de acest fenomen, se observă variația unui șir de însușiri ale sistemului. Se schimbă, de exemplu proprietățile lui optice: sistemul înalt dispers, care era aproape complect transparent, devine turbure (particulele cresc, mărindu-se astfel intensitatea fenomenului Tyndall, se

---

1) Wo. Ostwald u. F. Hahn, K. Z. 30, 62 (1922).

schimbă coloraţia [1]). Apoi, la o mărire ulterioară a agregatelor, când acestea devin mai mari decât lungimea de undă, efectul Tyndall trece în dispersiunea luminii prin reflecţie; gradul de opalescenţă trece, datorită acestui fapt, adesea, printr'un maxim. Astfel, întâi se produce creşterea particulelor ultramicroscopice, care trec în fulgi macroscopici ce se observă uşor cu ochiul liber.

La studiul coagulării trebue să ştim să determinăm începutul şi viteza ei. Teoretic, trebue considerat ca început al coagulării momentul împreunării a două particule primare cu formarea unei particule secundare, după care are loc o mărire consecutivă a tuturor particulelor existente.

Este destul de greu de a observa direct începutul acestui fenomen; aceasta este posibil numai la ultramicroscop [2]). Prin toate celelalte metode este foarte greu de determinat momentul real al începerii procesului de coagulare. Deaceea, începutul coagulării se determină începând dela un moment oarecare, când sistemul s'a schimbat într'atât încât devine uşor de observat una din însuşirile lui variabile, de ex. coloraţia, turbureala vizibilă, viscozitatea [3]), etc.

2. PROCESUL COAGULĂRII. TEORIA LUI SMOLUCHOVSCHI

Procesul coagulării nu se produce instantaneu, ci necesită un oarecare interval de timp. De aici derivă noţiunea de **viteză de coagulare.**

Deoarece drept început al coagulării se consideră atingerea a două particule şi contopirea lor într'un agregat cu formarea unei particule secundare, procesul ulterior se poate închipui ca o mărire a agregatelor datorită întâlnirii şi împreunării particulelor primare rămase cu cele secundare, etc. până la formarea fulgilor mari.

O asemenea interpretare a coagulării a fost expusă în anul

---

1) Wo. Ostwald K. Beih. 10, 179 1919); 30, 416 (1930); F. Hahn, K. Z. 27, 172 (1920); J. H. Mukherjie a. B. Papa-Constantionou, J. ch. Soc. L. 117, 1563 (1920).

2) R. Zsigmondy, Z. Elektroch. 23, 148 (1917); Z. phys. Ch. 92, 610 (1918); P. Tuorila, K. Beih. 22, 191 (1926); H. R. Kruyt u. A. van Arkel, Z. Elektroch. 32, 29 (1923).

3) O. Scarpa, Gaz. chim. ital. 40, 271 (1910); S. S. Jeshia a. K. S. Viswanath, J. Indian ch. Soc. 10, 329 (1933).

Scanned with OKEN Scanner

1916 de Smoluchovschi [1]). Mecanismul coagulării, dat de Smoluchovschi este identic cu mecanismul reacţiilor chimice de ordinul II, căci şi la aceste reacţii este indispensabilă întâlnirea a două particule (molecule). Diferenţa constă numai în aceea că moleculele ce au reacţionat pot să nu mai participe la reacţie, pe când agregatele de particule continuă să participe la procesul de coagulare, formând complexe din ce în ce mai complicate.

Pe baza celor spuse, vom considera viteza de coagulare numărul de particule ce s'au unit într'o unitate de timp. Astfel, dacă într'o unitate de volum se găseau la începutul procesului n particule, atunci viteza de coagulare va fi egală cu:

$$u = -\frac{dn}{d\tau}$$

Cum însă procesul decurge după tipul reacţiilor de ordinul II (probabilitatea ciocnirii a două particule întrece cu mult probabilitatea ciocnirii a trei, patru, etc. particule) atunci:

$$u = -\frac{dn}{d\tau} = kn^2, \tag{116}$$

unde cifra n este suma numărului de particule diferite, de diferite ordine. Notând cu ν cu indicii 1, 2, 3, etc. numărul particulelor (în unitatea de volum) de ordinul I, II, etc. putem scrie pentru starea sistemului în fiecare moment de timp expresia:

$$n = \Sigma\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \cdots$$

Înlocuind $n = \Sigma\nu$ în ecuaţia (116) vom avea:

$$-\frac{d\Sigma\nu}{d\tau} = k(\Sigma\nu)^2$$

După integrare, obţinem:

$$k = \frac{1}{\tau}\left(\frac{1}{\Sigma\nu} - \frac{1}{\nu_0}\right) \text{ sau } \Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1 + k\nu_0\tau} \tag{117}$$

---

1) M. Smoluchovschi, Phys. Z 17, 557, 585 (1916); Z. phys Ch. 92. 129 (1917) trad. în culegerea Coagularea coloizilor 7, 1936; K. Z. 21, 98 (1917).

Scanned with OKEN Scanner

unde ν_0 este numărul inițial de particule, care se găseau în unitatea de volum la începutul coagulării, $\Sigma\nu$ — numărul de particule de diverse complexități, obținute după intervalul de timp τ, k — o constantă proporțională cu probabilitatea ciocnirii unei particule cu alta.

Cum pentru un sistem dat, numărul inițial de particule primare este constant, pentru fiecare sistem cercetat procesul $k\nu_0$ este constant. Notând $k\nu_0$ cu β și înlocuind în (117) găsim:

$$\Sigma\nu = \frac{\nu_0}{1+\beta\tau} = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots \qquad (118)$$

Ecuația (118) permite să se determine câte particule de diferite ordine mai există în sistemul nostru după un interval de timp τ dela începutul coagulării.

Evident, că pe măsură ce decurge procesul coagulării, numărul total de particule trebue să se micșoreze; ecuația (117) nu contrazice acest fapt, căci odată cu mărirea lui τ valoarea fracției se micșorează. Pentru o înțelegere mai bună, să figurăm grafic variația numărului de particule în diferite momente ale coagulării. Pentru aceasta luăm pe axa absciselor (fig. 107) timpul, iar pe axa ordonatelor numărul de particule exprimat prin raportul $\frac{\Sigma\nu}{\nu_0}$ Conform acestei notații, numărul de particule la începutul experienței $\frac{\Sigma\nu}{\nu} = 1$; pe măsură ce decurge experiența, mărimea $\frac{\Sigma\nu}{\nu_0}$ va scădea. Curba 1 arată micșorarea generală a particulelor conform ecuației (118). Se poate da o expresie pentru determinarea numărului de particule primare, rămase după timpul τ dela începutul coagulării; această ecuație are următoarea formă:

$$\nu_1 = \frac{\nu_0}{(1+\beta\tau)^2} \qquad (119)$$

Curba 2, corespunzătoare acestei ecuații, arată dispariția treptată a particulelor primare.

In momentul începerii experienței nu existau particule secundare ($\nu_2 = 0$). Ele s'au format în timpul coagulării, datorită contopirii particulelor primare. Particulele secundare formate au dat la rândul lor prin ciocnire particule de ordine superioare.

Scanned with OKEN Scanner

La început, când au fost puține particule secundare și multe particule primare, viteza de formare a particulelor secundare a fost mare, iar viteza dispariției lor, datorită trecerii lor în particule de ordine superioare, a fost mică; în consecință, la începutul procesului, în sistemul care se coagula se producea o acumulare de particule secundare. După ce însă s'a acumulat o cantitate considerabilă, viteza dispariției lor, legată de trecerea lor în particule de ordine superioare, va deveni într'un moment dat egală cu viteza de acumulare. In acest moment numărul de particule secundare va fi maxim. Ulterior, odată cu micșorarea numărului particulelor primare va scădea și viteza de formare a particulelor secundare, și odată cu aceasta va scădea și numărul lor în sistemul nostru. In același fel se produce acumularea și dispariția la coagulare a particulelor terțiare și de ordine superioare.

Variația numărului particulelor secundare se figurează grafic prin curba 3 (fig. 107), care are un maxim. Variația numărului particulelor terțiare se reprezintă analog prin curba 4, al cărei maxim va fi mai mic, iar poziția lui va fi deplasată spre intervalele mai mari de timp.

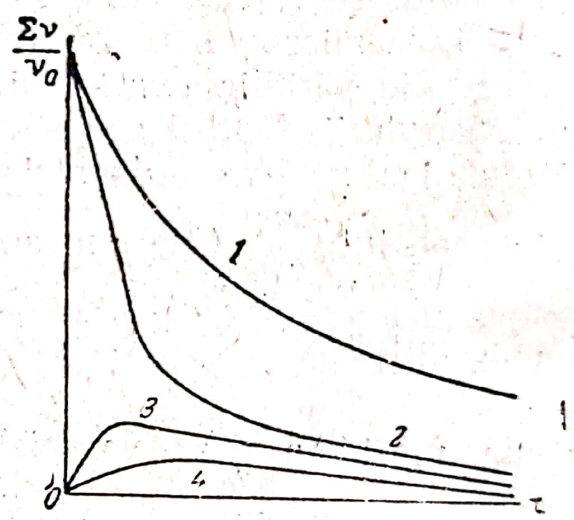


Fig. 107. Reprezentarea grafică a procesului de coagulare.

Pentru calcularea numărului de diferite ordine rămase după intervalul de timp τ se poate folosi următoarea formulă:

$$\nu_p = \frac{(\beta\tau)^{p-1}}{(1+\beta\tau)^{p+1}}\nu^0 \qquad (120$$

Constanta k din ecuația (116) depinde de viteza de deplasare a particulelor, adică de constanta de difuziune D și de distanța A, la care trebue să se apropie particulele cu centrele lor, pentru ca să ajungă în sfera de atracție mutuală, să se unească și să formeze o particulă secundară (fig. 108).

După calculul lui Smoluchovschi

$$k = 4\pi DA \qquad (121)$$

de unde

$$\beta = k\nu_0 = 4\pi DA\,\nu_0$$

Apoi, Smoluchovschi mai introduce un termen special — **timpul specific de coagulare** $\theta = \frac{1}{\beta}$

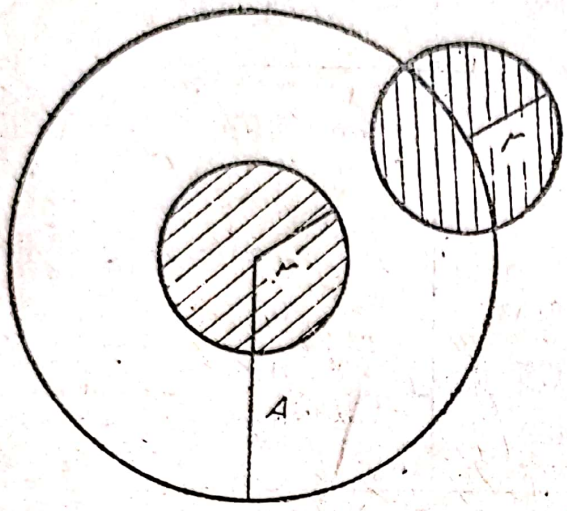


Fig. 108. — Ciocnirea particulelor la coagulare.

Este uşor de arătat că timpul specific de coagulare corespunde unui asemenea moment al coagulării sistemului, când numărul particulelor s'a micşorat la jumătate.

$$\Sigma\nu = \frac{1}{2}\nu_0$$

Pentru aceasta să înlocuim în ecuaţia (117) valoarea timpului specific de coagulare θ egală cu

$$\tau = \theta = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{k\nu_0}$$

Expresia completă pentru timpul specific de coagulare,

$$\theta = \frac{1}{\beta} = \frac{1}{4\pi DA\nu_0} \qquad (122)$$

va fi caracteristică pentru sistemul care coagulează. Expresia pentru viteza de coagulare va fi următoarea:

$$u = k(\Sigma\nu)^2 = 4\pi DA(\Sigma\nu)^2 \qquad (123)$$

Primul control al teoriei l-a efectuat însuşi Smoluchovschi, pe baza datelor experimentale ale lui Zsigmondy.

Mai târziu, Westgren şi Reitstötter [1]) au făcut cercetări ample asupra posibilităţii de aplicare a teoriei lui Smoluchovschi şi au obţinut o concordanţă bună între teorie şi datele experimentale. In tab. 45 sunt indicate datele obţinute la coagularea solului de aur, care arată în mod sugestiv coincidenţa între valorile $\Sigma\nu$, obţinute experimental şi cele calculate după formula (118).

Raportul între raza sferei de acţiune şi raza particulei, $\frac{A}{r}$, egal, după unele determinări cu aprox 3—2,6, iar după altele cu

1) A. Westgren u. J. Reitstötter, Z. phys. Ch. 92, 750 (1918); H. Lachs u. S. Goldberg, K. Z. 31, 116 (1922).

Tabela 45

Coagularea solului de aur
(după Smoluchovschi)

τ în sec.	$\Sigma\nu$ găsit		$\Sigma\nu$ calculat
0	1,97	—	1,97
2	1,35	—	1,65
5	1,19	—	1,31
10	0,89	0,049	0,93
20	0,52	0,0475	0,54
40	0,29	0,0403	0,25

aprox. 2,3 arată că atracția între particule se manifestă la o distanță foarte mică [1]).

Asupra vitezei de coagulare influențează temperatura, ceeace reiese din formula pentru timpul specific de coagulare (122), în care intră constanta de difuziune D, ce se găsește în următoarea relație cu T și η (formula 54):

$$D = a\frac{T}{\eta}$$

unde a este o constantă, T — temperatura absolută și η — viscozitatea care depinde de temperatură.

Inlocuind valoarea D din ecuația (54) în ecuațiile (122) și (123) obținem următoarea expresie, pentru valoarea timpului specific de coagulare:

$$\theta = \frac{3Nr}{2RA\nu_0} \cdot \frac{\eta}{T} \qquad (124)$$

și pentru viteza de coagulare:

$$u = \frac{2\,RTA}{3\,Nr\eta} \cdot (\Sigma\nu)^2 \qquad (125)$$

Dat fiind că la creșterea temperaturii viscozitatea scade, timpul specific de coagulare trebue să scadă la creșterea tem-

1) R. Zsigmondy, Z. phys ch. 92, 600 (1918).

peraturii, iar viteza de coagulare trebue să crească. Dacă însă la creşterea temperaturii solul suferă transformări, ceeace se observă, de ex., la solul de As_2S_3, este posibilă şi o variaţie inversă a vitezei de coagulare [1]).

Ecuaţiile (124) şi (125) arată influenţa valorii $A=2r$ asupra vitezei şi timpului de coagulare. Experienţele cu coagularea hidrosolurilor de Au au arătat că în realitate solurile puternic disperse coagulează cu o viteză mai mică decât solurile cu un grad mic de dispersiune.

La expunerea teoriei coagulării s'a cercetat un caz ideal; în realitate, procesul poate fi însă mult mai complex.

3. COAGULAREA LENTĂ

Teoria lui Smoluchovschi este adevărată pentru cazul când fiecare ciocnire a particulelor duce la o contopire a lor. O asemenea coagulare se numeşte **coagulare rapidă.**

Odată începută, coagularea rapidă continuă până la dispariţia complectă a solului şi formarea agregaţilor mari.

Să ne oprim asupra fenomenelor care preced coagularea solurilor hidrofobe. Ne este cunoscut că particulele solului sunt încărcate cu electricitate de acelaş fel; prezenţa sarcinii electrice împiedică particulele în mişcare să se ciocnească una de alta, să se apropie la o distanţă egală cu A şi să formeze, datorită forţelor de coeziune, agregate mari. Toate fenomenele care micşorează valoarea potenţialului ζ vor duce la micşorarea forţelor electrice de respingere care împiedică contopirea particulelor, adică vor mări posibilitatea de coagulare [2]).

In punctul isoelectric ($\zeta=0$) sarcina particulei este egală cu zero şi în acest caz fiecare ciocnire va duce la contopirea particulelor, adică la coagulare.

De aici se vede că la soluri coagularea rapidă se produce în punctul lor isoelectric. Dacă acest punct a fost atins, adăugarea ulterioară a electrolitului coagulant nu mai are importanţă, înafară de acele cazuri când se observă o încărcare a particulelor (suprafeţei) cu electricitate de semn contrar.

In realitate, coagularea rapidă este posibilă nu numai în punctul isoelectric ci şi atunci când ζ e ceva mai mare de zero.

---

1) A. Boutaric et C. Samelet, J. chim. phys. 26, 195 (1929); A. Davies, J. phys. Ch., 33, 274 (1929).

2) W. Hardy, Proc. Roy. Soc. L. 68, 110 (1900).

Scanned with OKEN Scanner

Cum particulele, găsindu-se în mișcare browniană, posedă o viteză care poate învinge forțele mici de respingere, particulele încărcate au și ele posibilitatea să se ciocnească și, atrăgându-se, să formeze particule secundare. Acest potențial a fost denumit de Powis [1]) potențial critic și s'a observat la coagularea emulsiilor de ulei cu electroliți (ζ_{cr} =0,30 V) și a hidrosolurilor de As_2S_3 (ζ_{cr} =0,026 V). Existența potențialului critic a fost stabilită definitiv ceva mai târziu [2]).

Dacă particulele n'au pierdut întreaga lor sarcină sau n'au atins potențialul lor critic, atunci numai unele din ele, care și-au micșorat întâmplător potențialul până la ζ_{cr} sau care au o viteză foarte mare, se pot ciocni unele cu altele și să ajungă în sfera de atracție mutuală. Această posibilitate va fi cu atât mai mare, cu cât particula va avea o sarcină electrică mai mică, adică cu cât va fi mai mare cantitatea de electrolit adăugat. Acest tip de coagulare posedă, evident, o viteză mai mică și mai diferită de coagularea rapidă prin aceea că viteza ei variază în funcție de concentrația ionului coagulant. O asemenea coagulare se numește lentă și se supune teoriei lui Smoluchovschi numai după o complectare neînsemnată a acesteia — introducerea coeficientului ξ (mai mic decât unitatea) care arată ce parte din ciocniri duce la contopirea particulelor.

Pe baza aceasta mărimea k va avea la coagularea lentă, forma:

$$k = 4\pi DA\xi$$

sau introducând timpul specific:

$$k = \frac{1}{\theta \nu_0} \cdot \xi$$

Mărimea ξ, care exprimă probabilitatea contopirilor, crește pe măsura scăderii potențialului ζ, adică odată cu concentrația [3]) ionului de descărcare, iar $\zeta = 0$ sau ζ_{cr} coeficientul este egal cu unitatea.

La coagularea lentă valoarea timpului specific de coagulare trebue să fie constantă pentru un sistem dat, așa cum aceasta are loc la coagularea rapidă [4]). Totuși θ crește des odată cu

1) F. Powis, J. Ch. Soc. London, 109, 734 (1916); Z. phys. Ch. 89, 186 (1915).
2) N. Gosh, J. Ch. Soc. London 2693 (1929).
3) H. Freundlich, K. Z. 23, 163 (1918).
4) H. R. Kruyt u. S. Haan, K. Z. 51, 61 (1930).

timpul. Aceasta se explică prin faptul că la adăugarea electrolitului nu toate particulele se descarcă egal; unele se descarcă mai mult, iar altele mai puțin. Datorită acestui fapt, coagularea se produce la început între particule puternic descărcate, iar apoi coagulează particulele mai puțin descărcate, cu o valoare mai mare a potențialului ζ.

Din cele expuse rezultă clar că la coagulare contribue toate fenomenele care duc la micșorarea valorii potențialului și a liosferei. Scăderea potențialului se produce la adsorbția electroliților și la variația constantei dielectrice a mediului. Micșorarea liosferei se produce odată cu micșorarea potențialului ζ și cu introducerea în sol a neelectroliților, care formează hidrați și se solvatează în mediul de dispersiune.

Reacțiile chimice de suprafață influențează și ele acest fenomen.

4. REGULA LUI SCHULZE-HARDY

Un șir de autori, începând cu Hardy, au atras atenția asupra legăturii care există între stabilitatea solului și sarcina particulei. Ne este deja cunoscut că la limita între două faze există întotdeauna o diferență de potențial și că ea depinde de fenomenele superficiale. Una din particularitățile caracteristice ale potențialului ζ este dependența lui de valența ionului de descărcare, pe care Freundlich o explică destul de bine prin adsorbția ionului (vezi fig. 102). Pe baza celor spuse se poate presupune că fenomenul coagulării depinde de aceleași cauze de care depinde descărcarea suprafeței.

Pentru a descărca o suprafață este necesar de a adăuga o cantitate determinată de electrolit. Această cantitate de electrolit produce la sol (suspensie) fenomenul de coagulare rapidă. Astfel, există o concentrație minimă de electrolit, care produce o coagulare rapidă. O astfel de concentrație denumită concentrație de coagulare γ permite o caracterizare a capacității coagulante a electrolitului.

Datele tabelei 46 arată legătura între concentrația de coagulare a electroliților γ (milimoli la litru) și concentrația electroliților la care se produce o variație egală a potențialului ζ. In calitate de sol s'a luat solul pozitiv de FeO. OH. Electroliții au fost astfel aleși, încât ionul încărcat cu electricitatea de semn contrar (anionul) să-și schimbe valența sa dela 1 la 4. Ionul, încărcat cu electricitate de acelaș fel a suprafeței, nu arată o influență prea mare.

Tabela 46

Relaţia între concentraţia de coagulare şi concentraţia electrolitului
(după Freundlich)

Electrolitul	Concentraţia la care se produce o micşorare egală a potenţialului	γ în milimoli litru
$K[Au(CN)_2]$	320	13.200
$K[Pt(CN)_4]$	17	390
$K_2[Cu(CN)_4]$	9	61
$K_4[Fe(CN)_6]$	3.1	31,5

Tabela 47

Coagularea solului electronegativ de As_2S_3.
(experienţa lui Linder şi Pikton)

Electrolitul	γ în milimoli/litru	Electrolitul	γ în milimoli/litru
CH_3COOK	110,0	$MgSO_4$	0,810
0,5N K_2SO_4	65,6	$MgCl_2$	0,717
LiCl	58,4	$BaCl_2$	0,691
NaCl	51,0	$CaCl_2$	0,649
KNO_3	50,0	$SrCl_2$	0,635
NH_4Cl	42,3	$AlCl_3$	0,093
HCl	30,8	$Al(NO_3)_3$	0,002

In tabela 47 sunt indicate datele care caracterizează coagularea solului electronegativ de As_2S_3. In acest caz influenţa cea mai mare asupra coagulării o au cationii. Concentraţia de coagulare a cationilor depinde în mare măsură de valenţa lor. Anionii nu influenţează aproape deloc asupra coagulării. De exemplu, concentraţia de coagulare a clorurilor, nitraţilor şi sulfaţilor este aproape aceeaşi (acţiunea acetatului este întrucâtva diferită).

Din această tabelă se mai vede că diferiţii cationi care au aceeaşi valenţă au şi aceeaşi acţiune. De exemplu:

Li^+, K^+, NH_2^+ au în medie $\gamma = 53,5$

Mg^{++}, Sr^{++}, Ca^{++}, Ba^{++} au $\gamma = 0,673$.

Influenţa excepţională a valenţei ionului coagulant a fost

relevată în anul 1882 de Schulze [1]). Ceva mai târziu, această regularitate a fost confirmată de Linder și Pikton (1895).

Regula valenței a lui Schulze nu este o lege riguroasă; valorile obținute de diferiți cercetători variază, dar în general regularitatea rămâne justă. Aceasta o confirmă șirul de valori ale capacității de coagulare egală cu $\frac{1}{7}$, date în tabela 48.

Tabela 48

Valorile capacității de coagulare a unui sol electronegativ

K^+	Ba^{++}	Al^{+++}	Cercetătorii
1	18,6	1087	Schulze
1	19,1	1590	Linder și Pikton
1	7,4	531	Freundlich

Toate valorile date în tab. 48 au fost calculate socotind capacitatea de coagulare a ionului monovalent egală cu unitatea. Deși aceste valori obținute de diferiți cercetători diverg, totuși regularitatea influenței valenței este clară.

Abaterea dela regula valenței se explică foarte des prin fenomenele chimice care iau naștere la adsorbție.

Sistemele macrodisperse, ca suspensiile și emulsiile, se supun și ele regulii lui Schulze, ceeace a fost studiat de Powis la emulsia de ulei, la coagularea ei cu cloruri de K, Ba și Al.

Coagularea se folosește la epurarea apelor de băut și industriale. Apa râurilor, pârâurilor, lacurilor, este deobicei impură și conține coloizi încărcați negativ și suspensii; pentru îndepărtarea lor se adaugă o cantitate mică de ioni Al^{+++} sau Fe^{+++} sub formă de sulfați. După coagularea și depunerea parțială a suspensiei, apa trece printr'un filtru și intră în rețeaua hidraulică.

Regula lui Schulze permite rezolvarea problemei cu privire la valența ionilor coagulanți. Se cunoaște disputa destul de îndelungată asupra valenței berilului [2]). Datorită afinității berilului

1) Lucrările lui H. Schulze, S. Linder și H. Pikton sunt cuprinse în Nn. 217 din Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, Leipzig 1925.
2) Vezi D. I. Mendeleev, Bazele chimiei, II, 271 (1928).

pentru aluminiu acesta a fost mult timp considerat trivalent (Nilson și Peterson). La studiul proprietăților coagulante ale ionului beriliu s'a clarificat pe deplin că el este bivalent (Freundlich, Galecki [1]).

Aceeași dificultate a fost și la determinarea valenței metalelor rare. Cercetarea lui Freundlich [2]) asupra acțiunii lor de coagulare a arătat că sunt trivalente: Er, In, Sm, Eu, Gd, Dy. In mod analog s'a putut verifica valența ionilor complecși cu cobalt.

Cercetarea acțiunii coagulante a sărurilor solubile de fluor a arătat că anionul F_2 — este bivalent.

5. SISTEMELE POLIDISPERSE

Formula lui Smoluchovschi (118) se referă la cazul coagulării solurilor monodisperse. In practică însă avem de a face cu prezența în soluri a particulelor de diferite dimensiuni; deaceea este indispensabil de a lămuri chestiunea dacă polidispersiunea influențează asupra vitezei de coagulare și în ce constă influența reciprocă a particulelor mari și mici.

In anul 1911 Wiegner [3]), iar în anul următor Galecki [4]) au observat încă înainte de apariția cercetării teoretice a lui Smoluchovschi, că particulele mari ale solului polidispers contribue la coagularea particulelor mici, particulele mici având tendința să se unească cu cele mari, iar nu între ele, ceeace înseamnă că particulele mari par să fie centre de coagulare pentru particulele mici.

Mult mai târziu (1926), în urma propunerii lui Wiegner, au fost efectuate de Müller [5]) cercetări teoretice și dată formula pentru viteza de coagulare a sistemelor polidisperse.

Ne este cunoscută valoarea constantei lui Smoluchovschi *k*, în care intră mărimea *A*, foarte apropiată ca valoare de suma razelor a două particule, care se ciocnesc. Ca sens, această constantă reprezintă probabilitatea ciocnirii a două particule

---

1) H. Freundlich, Z. phys. Ch. 44, 135 (1903,; A. Galecki, Z. Elektroch. 14, 767 (1908).

2) H. Freundlich u. H. Schucht, Z. phys. Ch. 80, 564 (1912).

3) G. Wiegner, K. Z. 8, 227 (1911).

4) A. Galecki, Z. anorg. ch. 74, 174 (1912).

5) H. Müller, K. Z. 38, 1 (1926); K. Beih 26, 257 (1928); trad. în rusă în colecția apărută sub redacția lui A. J. Rabinovici „Coagularea coloizilor" 61 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

care coagulează. Să presupunem că solul este polidispers și constă din două feluri de particule de raze r_1 și r_2; atunci $A=r_2+r_2$ și probabilitatea de ciocnire k_1 va fi conform ecuației (121) egală cu

$$k_1 = 2\pi A(D_1+D_2),$$

unde D_1 și D_2 sunt constantele de difuziune pentru solurile cu particule de raze r_1 și r_2. Inlocuind constantele de difuziune cu valorile din formula

$$D=\frac{RT}{N}\cdot\frac{1}{6\pi\eta r}$$

obținem

$$k_1 = 2\pi A\,\frac{RT}{6\pi\eta Nr_1}+\frac{RT}{6\pi\eta Nr_2}$$

Luând în considerație că $A=r_1+r_2$, vom avea:

$$k_1=\frac{RT}{3\eta N}\cdot\frac{(r_1+r_2)^2}{r_1\cdot r_2}, \qquad (126)$$

adică constanta vitezei de coagulare la sistemele polidisperse depinde de gradul de dispersiune.

In cazul sistemelor monodisperse $r_1=r_2$ și expresia (126) ia forma:

$$k=\frac{4RT}{3\eta N}\cdot \qquad (127)$$

adică în cazul coagulării sistemelor monodisperse constanta k nu depinde de dispersiunea particulelor. Comparând expresiile (126) și (127) găsim că:

$$k_1 = k\,\frac{(r_1+r_2)^2}{4r_1r_2}$$

Nu este greu de arătat, că în cazul neegalității razelor $k_1>k$. De exemplu, dacă la razele r_1 și r_2 una este de 10 ori mai mare decât cealaltă, atunci

$$k_1=3k$$

Scanned with OKEN Scanner

Formula lui Müller [1]) a fost verificată experimental în laboratorul lui Wiegner, observându-se că abaterea dela formula lui Smoluchovschi devine vizibilă când raportul între raze nu este mai mic de 10.

La coagularea aerosolurilor, care constau deobicei din particule de diferite mărimi și de formă neregulată, procesul de coagulare este mai complicat și în acest caz trebue neapărat luată în considerare polidispersiunea și ținut seama de influența formei particulelor (G. M. Romașev).

Teoria lui Smoluchovschi se referă numai la coagularea particulelor sferice, când ciocnirea particulelor depinde exclusiv de mișcarea lor de translație; rotația particulelor sferice, care are loc la mișcarea browniană nu este un motiv pentru coagulare, căci ea nu provoacă ciocniri noi.

Altfel decurge fenomenul, dacă sistemul dispers care coagulează constă din particule de formă neregulată; atunci, la rotația unei particule puternic alungite, în formă de bastonaș, particulele vecine pot fi lovite, aceste lovituri contribuind la coagulare, a cărei cauză va fi nu numai mișcarea de translație, ci și cea de rotație. Experiențele efectuate în laboratorul lui Wiegner [2]) au arătat că în realitate, la coagularea solului de V_2O_5, care are particule în formă de bastonașe, viteza de coagulare este mult mai mare, în special la începutul procesului, iar cu cât lungimea particulelor este mai mare decât lățimea lor, cu atât este mai considerabilă mărirea vitezei de coagulare. Cele spuse se referă atât la coagularea rapidă cât și la cea lentă. G. Müller [3]) a dat teoria coagulării solurilor cu particule de forma bastonașelor și peliculelor.

6. GELATINAREA LA COAGULARE

La studiul fenomenului de coagulare în funcție de adăugarea electrolitului s'a îndreptat atenția asupra faptului că procesul de coagulare odată început duce mai repede sau mai încet

---

1) Nu dăm formula complectă a lui Müller, căci pentru noi este important să lămurim numai cum variază procesul de coagulare în solurile polidisperse. Formula complectă este mai complicată și greu de aplicat. Ea este dată în lucrările lui Müller, K. Z. 38, 1 (1926) G. Wiegner u. P. Tuorila, K. Z. 38, 3 (1926).

2) H. Müller, K. Beih. 27, 223 (1928).

3) G .Wiegner u. Marschall Z. phys. ch. 140, 1, 39 (1929).

la separarea unui precipitat. N. P. Pescov [1]) a arătat că în stadiul inițial, înainte de separarea precipitatului, începe agregarea particulelor, care poate să nu ducă la separarea precipitatului. O asemenea transformare a sistemului a fost denumită **„coagulare latentă"**. Starea de coagulare latentă se observă după mărirea frecării interne a solului și trecerea frecării laminare într'una de structură. E clar că coagularea latentă precede foarte des separarea precipitatului. In unele cazuri, adăugarea electrolitului la soluri produce nu separarea unui precipitat, ci gelatinarea întregii soluții. Acest fenomen decurge treptat, amintind procesul de coagulare lentă. Astfel, de ex., se gelatinează solurile acidului silicic, ale hidroxidului de aluminiu și ceriu sub acțiunea electroliților. La fel ca și coagularea obișnuită, acest proces este și el ireversibil și se supune regulii lui Schulze-Hardy.

Szegvary și Schalek (1923) au observat și cazuri de gelatinare reversibilă. Dacă unui sol concentrat de hidroxid de aluminiu i se adaugă o soluție de NaCl, atunci solul începe să se gelatinizeze, transformându-se într'un gel transparent, care la agitare dă din nou un sol. Acest proces poate fi repetat de mai multe ori. Fenomenul a fost studiat amănunțit de Freundlich [2]) și denumit tixotropie. Experiențele recente au arătat că fenomenul se observă și la alte sisteme coloidale și deasemenea și la sisteme mai puțin disperse de tipul suspensiilor concentrate. De ex., suspensile de bentonită [3]) se gelatinizează fără să-și schimbe volumul. In acest caz de coagulare-gelatinare, particulele de formă neregulată vin în atingere numai prin colțurile lor și agregă sub forma unei rețele foarte șubrede. La agitare, acest contact slab se distruge. In perioada de repaus se produce din nou o asemenea coagulare. Solurile de $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, care se gelatinizează ușor, posedă în realitate particule în formă de plăci și nu sferice. E probabil ca în acest fenomen să aibă o mare influență învelișul apos din jurul particulelor, care nu le permite să se atingă de aproape și care lasă libere numai unghiurile ascuțite ale particulelor [4]).

---

1) N. P. Pescov, Bazele fizico-chimice ale științei despre coloizi ONTI, 292 (1934).

2) H. Freundlich, Z. phys. ch. 121, 463 (1926); K. Beih, 25, 231 (1927); K. Z. 46, 289 (1928).

3) A. Buzagh, K. Z. 47, 228 (1929), E. A. Hauser, K. Z. 48, 57 (1929).

4) Ref. la tixotropie vezi G. Freundlich „Tixotropia" (trad.) ONTI (1929).

7. COAGULAREA HIDROSOLURILOR CU NEELECTROLIȚI

In toate capitolele precedente, la cercetarea stabilității solurilor, atenția cea mai mare a fost îndreptată asupra influenței electroliților; influența neelectroliților n'a fost cercetată aproape deloc. Totuși, nu este posibil ca aceste substanțe să nu aibă nicio influență asupra stării solurilor. Deaceea, noi vom cerceta atât influența neelectroliților singuri, cât și influența lor în prezența electroliților. Să convenim a denumi **sensibilizarea** solului acele cazuri când solul devine mai puțin stabil, coagulează mai ușor, și **stabilizare** — cazul invers, când solul devine mai stabil și coagulează mai greu. Cercetătorii au început să se intereseze de influența neelectroliților asupra stabilității solurilor încă din anul 1903, dar la început acest fenomen a fost foarte puțin studiat și existau date foarte contradictorii. Totuși, s'a constatat că compușii organici neelectroliți arată o influență asupra stabilității particulelor coloidale, încărcate electric prin însuși faptul că ei micșorează constanta dielectrică a mediului. Wo. Ostwald [1]) a propus ca particula coloidă să fie considerată ca fiind un condensator sferic, cu distanța între foi egală cu grosimea δ a dublului strat electric (r — raza particulei, R — raza împreună cu dublul strat exterior) (fig. 109). Pe baza acestei propuneri, sarcina particulei este egală cu

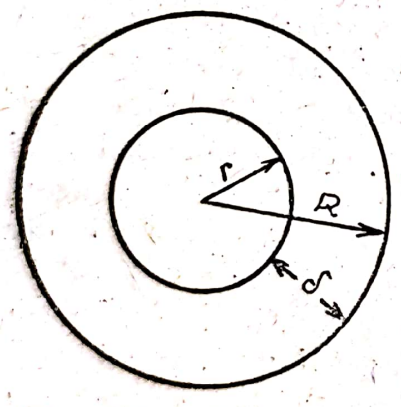


Fig. 109. — Particula în calitate de condensator sferic.

$$e = \frac{\zeta D r (r + \delta)}{\delta} \qquad (128)$$

unde D este constanta dielectrică, iar ζ —potențialul.

Din ecuația (128) rezultă că sarcina particulei scade odată cu scăderea valorii D. Dacă aceasta este adevărat, atunci pentru coagularea unui hidrosol, căruia i se adaugă o substanță organică cu o constantă dielectrică mică, va fi necesară o cantitate mai mică de electrolit pentru descărcarea particulei, adică solul va deveni mai sensibil față de substanța coagulată—se va produce sensibilizarea.

Sensibilizarea se observă chiar la adăugarea de mici cantități de compus organic, când variația constantei dielectrice a mediului nu este încă observabilă. Acest fapt a provocat îndoiala

1) Wo. Ostwald, Grundniss der Kolloidchemie, 441 (1909).

dacă o cantitate atât de mică de neelectrolit organic adăugat (de ex. alcool) poate influența mult valoarea sarcinii particulei, așa cum o cere ecuația (128). Dar aici trebue avut în vedere, că în jurul particulei coloidale, în dublul strat (spațiu de grosime δ) există, din cauza adsorbției, o concentrație mult mai mare de substanță organică (Wo. Ostwald), care poate schimba vizibil constanta dielectrică a apei. Dificultatea la rezolvarea cantitativă a acestei probleme rezidă în aceea că concentrația substanței în volumul dublului strat nu se poate cunoaște exact.

Inafara variației valorii sarcinii, variază și valoarea potențialului ζ al particulei, ceeace se poate dovedi cercetând fenomenul de electroforeză [1]).

Experiența a arătat că adăugarea neelectroliților organici la hidrosoluri nu schimbă, în general, stabilitatea lor într'o anumită direcție față de toți coagulanții: față de unii se poate produce sensibilizarea, iar față de alții stabilizarea. Aceasta a fost observat de Kruyt și Duin [2]) la cercetarea variației stabilității hidrosolului As_2S_3 la adăugarea alcoolilor și fenolului.

Folosind analiza fizico-chimică, Dumanschi [3]) a studiat sistemele cu trei componenți: sol-electrolit-neelectrolit. Aceste cercetări au arătat că fenomenele de sensibilizare și stabilizare depind de cantitățile relative ale solului, electrolitului și neelectrolitului.

8. COAGULAREA ORTOCINETICĂ

Fenomenul de coagulare a fost pus de Smoluchovschi în legătură cu ciocnirea particulelor la mișcarea browniană. Totuși, o asemenea ciocnire poate fi și rezultatul altor forme de mișcare a particulei. La agitare, de exemplu, particulele capătă o altfel de mișcare de translație, din care cauză ele se pot ciocni și aceste ciocniri sunt motivul contopirii particulelor. Apoi, la sedimentarea solurilor polidisperse, sub acțiunea forței centrifuge sau a gravitației, particulele, mișcându-se sau sedimentând cu viteze diferite și ajungându-se una pe alta, se ciocnesc, ceeace poate duce deasemenea la coagulare.

---

1) J. N. Mukherjie, S. G. Chandhury, a. S. P. Chandhury, ref. C. I. 662 (1928); K. C. Sen. K. Z. 38, 310 (1926); 36, 193 (1925); J. J. Bikerman, K. Z. 42, 293 (1927).

2) H. R. Kruyt u. C. F. Duin, K. Beih, 5, 269 (1914); H. Luch u. S. Chwalinschi, Z. phys. ch., 159, 177 (1922).

3) A. Dumanschi, J. F. H. 1, 481 (1930); A. Dumanschi și N. Bondarenco J. O. N. 1, 933 (1931).

Coagularea care se produce la mișcarea browniană desordonată a fost denumită de Wiegner **pericinetică**, iar coagularea care se obține prin mișcarea artificială, dirijată a particulelor s'a denumit **ortocinetică.**

Coagularea ortocinetică are o mare importanță practică pentru purificarea lichidelor de suspensiile fine sau emulsii cu ajutorul introducerii unor particule macrodisperse care sedimentează ușor. Sedimentând, aceste particule antrenează particulele puternic disperse, purificând lichidul. Această metodă a fost folosită, de ex., de Spring și Lobry de Bruyn [1]) la epurarea apei de praf (obținerea unei ape optic curate) cu ajutorul suspensiei de $Al(OH)_3$.

In laboratorul autorului s'a observat că la coagularea sucului de difuziune (din industria zahărului), la procesele de defecare are o mare importanță prezența unei suspensii de hidroxid de calciu în lapte de var. Turbureala care se depune repede produce coagularea ortocinetică a particulelor înalt disperse ale sclului de suc de difuziune. Același lucru are loc și la saturare, unde coagularea este produsă de particulele de $CaCO_3$, care sedimentează.

Principiile coagulării ortocinetice au fost stabilite de Tuorila [2]).

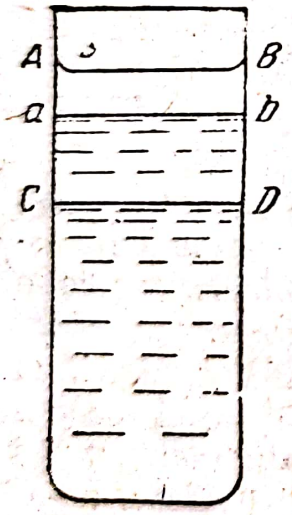


Fig. 110—Formarea straturilor la sedimentare.

Să cercetăm unele fenomene, care sunt în legătură cu existența coagulării ortocinetice. Să vedem cum decurge sedimentarea suspensiilor polidisperse. Fenomenul de sedimentare este însoțit de formarea unor straturi nete, caracteristice ; s'a încercat mereu să se determine motivul apariției lor [3]).

Explicarea acestui fenomen din punct de vedere al coagulării ortocinetice este destul de simplă. Să presupunem că avem un sistem format din particule cu două grade de dispersiune diferite. Atunci particulele mari, care sedimentează repede vor produce o coagulare ortocinetică pe toată înălțimea cilindrului. Totuși, prin stratul superior va trece un număr mai mic de particule mari, decât prin straturile inferioare și deaceea în straturile superioare se va observa o coagulare mai mică decât în cele inferioare, adică, în timpul sedimentării, concentrația particulelor mici nu rămâne constantă pe toată

---

1) C. Lobry de Bruyn et L. Wolff, Rec. trav. ch. Pays-Bas, 23 (1904); W. Spring, Rec. trav. ch. Pays-Bas 18, 153 (1899).

2) P. Tuorila, K. Beih, 24, I (1927).

3) P. Ehrenberg, E. Hahn u. O. Nolte, K. Z. 211 (1917); E. Unger, K. Beih. 14, 63 (1921); R. Gallay, K. Beih. 21, 431 (1925).

Scanned with OKEN Scanner

înălțimea cilindrului, ci va scădea în direcția de sus în jos. In consecință, vom obține următoarea imagine, reprezentată în fig. 110.

Până la nivelul AB în cilindru se găsea o suspensie. După un timp, particulele mici s'au depus până la nivelul a b în timp ce particulele mari au coborît până la nivelul CD; din cauza coagulării ortocinetice, concentrația particulelor mici în stratul superior a b D C nu este egală: sus în apropierea nivelului a b ea este mai mare, decât mai jos, în apropierea nivelului C D. In consecință, se obțin straturi distincte: cel superior — incolor (mediul de dispersiune); al doilea strat din particule mărunte, care sedimentează este sus mai turbure (are o colorație mai închisă) decât jos; apoi urmează o limită distinctă a stratului de particule mari în sedimentare. In cazul suspensiilor polidisperse se va produce coagularea particulelor mărunte de dispersiune diferită; fiecare fracțiune de particulă cu o dispersiune anumită sedimentează cu viteza respectivă și se obțin câteva straturi cu limite superioare nete de particule care scad în direcția de sus în jos (fig. 111).

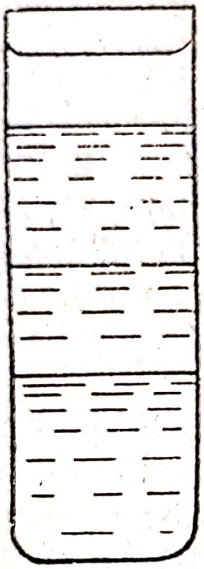


Fig. 111. — Formarea straturilor în sedimentarea sistemelor polidisperse.

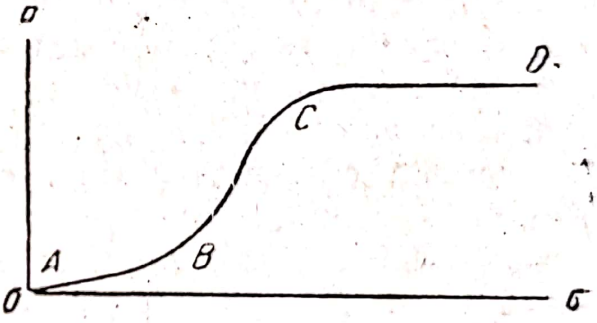


Fig. 112. — Curba de sedimentare.

Al doilea fenomen care poate fi explicat prin coagularea ortocinetică se observă la cercetarea vitezei de coagulare lentă. Lucrul constă în aceea că, dacă se determină cu ajutorul sedimentometrului cantitatea de substanță ce sedimentează la coagularea lentă, atunci la începutul procesului se observă o sedimentare foarte lentă, care se accelerează considerabil după un timp oarecare, iar apoi scade din nou, în timp ce, conform teoriei lui Smoluchovschi, fenomenul trebue să se micșoreze treptat, pe măsura coagulării particulelor. Curba (fig. 112) luată din lucrările lui Oden [1]) ilustrează bine acest fenomen. Aici s'a luat pe axa ordonatelor cantitatea de substanță sedimentată *p*, iar pe axa absciselor timpul τ. Curba de sedimentare nu are caracterul unei curbe obișnuite, ci este în formă de S, amintind curba de autocataliză. Partea AB a curbei indică începutul coagulării pericinetice a suspensiei cu formarea particulelor secundare, încă prea mici pentru ca sedimentarea să fie vizibilă; apoi se produce formarea agregatelor mari, care sedimentează repede și care antrenează particulele mici rămase, din care cauză procesul de sedimentare (partea BC) se produce foarte repede și, în sfârșit, la o concentrație mică a particulelor rămase se produce din nou o sedimentare lentă (partea CD a curbei).

1) S. Oden, K. Z. 26, 114 (1920).

9. FACTORII CARE INFLUENȚEAZĂ COAGULAREA

Inafară de factorii care influențează coagularea, menționați mai sus, mai există și următorii: 1) agitarea mecanică; 2) concentrarea și diluarea solului; 3) congelarea; 4) încălzirea; 5) influența luminii; 6) influența razelor Roentgen, a razelor radiului; 7) influența descărcării electrice; 8) influența undelor electromagnetice; 9) influența gazelor; 10) influența ultrasunetului.

Viteza coagulării lente variază vizibil datorită agitării mecanice [1]), mai ales în momentul inițial. In acest caz dispare câteodată caracterul în formă de S observat la curba de coagulare. Procesul decurge la început mult mai repede. La agitare are importanță coagularea ortocinetică în cazul sistemelor polidisperse. In unele cazuri, când capacitatea coagulantă a electrolitului este slabă, sau dacă s'a adăugat foarte puțin electrolit, agitarea mecanică întârzie coagularea (Freundlich).

Un caz interesant de coagulare a unui hidrosol s'a observat la agitarea lui cu un lichid organic oarecare, insolubil (benzen, toluen). In acest caz, la suprafața de separație a acestor două faze lichide se formează fulgi de coloid coagulat. Agitând hidrosolul de hemoglobină, albumină de ou, peptonă, gelatină cu benzen, toluen, cloroform, etc., se poate ajunge la coagularea coloizilor [2]). Această metodă de coagulare este probabil bazată pe aceea că la agitare se formează o emulsie din lichidul adăugat, iar coloidul, care este emulgator, formează o peliculă solidă în jurul particulelor emulsiei. Particulele de emulsie distrugându-se, lasă pe suprafața de separație coloidul care s'a coagulat. In unele cazuri, aici are loc și fenomenul de flotație, ceeace a fost observat la coagularea aurului la agitarea solului de Au cu eter (Kisteakowski). Freundlich [3]) a denumit acest fel de coagulare la suprafața de separație a două faze „coagulare mecanică".

Concentrația solului ce coagulează, influențează viteza de coagulare, în primul rând chiar din motivul că viteza de coagulare depinde de numărul inițial de particule din sol. Este bine cunoscut că hidrosolurile anorganice sunt în general foarte nestabile în concentrații mari și în repaus îndelungat coagulează

---

1 H. Freundlich u. R. Recklinghausen, Z. phys. ch. 154, 325 (1931). ski, Bull. Soc. ch. de France, 35, 1277, 1286 (1924); 45, 206 (1930).

2) L. Aston a. A. Mirsky, J. gén. Physiol. 13, 121, 133 (1929); R. Zsigmondy, Chimia coloidală (trad.) 124, 1931.

3) H. Freundlich u. R. Recklinghausen, Z. phys. ch. 154, 325, (1931).

dela sine; de ex., hidrosolurile de aur sunt stabile numai la o concentraţie de câteva miligrame în 100 cm.^{3}; la o concentraţie mai mare începe coagularea. Dar constanta k nu s'ar schimba prin aceasta, dacă proprietăţile particulelor în coagulare ar rămâne aceleaşi. Trebue totuşi menţionat că particulele solului se găsesc în echilibru cu soluţia care le înconjoară şi dacă această soluţie se înlocueşte cu solvent pur (diluând hidrosolul cu apă) atunci, bineînţeles, se va schimba starea solului (potenţialul ζ). Prin aceasta se pot produce şi transformări chimice, de ex. hidroliza, ceeace are drept consecinţă distrugerea stabilităţii solului. Ca urmare poate varia şi constanta de coagulare: să crească sau să scadă. In primul caz, la diluare solul se sensibilizează, iar în al doilea, se stabilizează. Acest lucru a fost observat de Gherasimov [1]), Dhar [2]), Kruyt [3]) şi un şir de alţi cercetători.

Concentrarea solului schimbă şi ea stabilitatea lui. Nu este greu de explicat coagularea la concentrarea solului prin evaporare. La evaporare se produce nu numai concentrarea solului, dar şi a electroliţilor, care se găsesc întrînsul, iar de concentraţia electroliţilor depinde valoarea sarcinii particulei. Astfel, la evaporare (odată cu mărirea concentraţiei electrolitului) este posibil ca particula să-şi piardă sarcina electrică, ceeace duce la coagulare. Ceva mai greu se explică coagularea la concentrarea prin ultrafiltrare; în acest caz compoziţia mediului de dispersiune nu se schimbă, căci el trece în întregime prin ultrafiltru (de ex. printr'o peliculă coloidală); se schimbă numai concentraţia solului.

Făcând cunoştinţă cu teoria coagulării, am aflat că viteza de coagulare creşte cu mărirea temperaturii; hidrosolurile anorganice suportă uşor o fierbere îndelungată. Organosolurile metalelor în hidrocarburi, eter ş. a. coagulează foarte uşor la creşterea temperaturii.

La încălzirea unor soluri anorganice în autoclave la temperaturi mai înalte (pr. 1.200°) se observă înafară de coagulare şi o transformare chimică [4]). De ex., hidrosolurile de AgCl, AgBr, AgI şi A_2S_3 coagulează fără să se transforme. Solul de As_2S_3, din care nu s'a îndepărtat H_2S reacţionează fără să coaguleze, trecând la 180° într'un lichid transparent. Hidrosolurile de ferocianură de Zn-K, ferocianura de Cu, albastrul de Berlin şi

1) A. F. Gherasimov şi A. S. Urjiemschi, J.P.F.H.O. 61, 393 (1929).
2) N. Dhar, K. Z. 34, 262 (1924); 36, 129 (1925); 38, 141 (1926); 39, 346 (1926).
3) H. R. Kruyt şi colab., K. Z. 25, 1 (1919).
4) T. Katsurai, K. Z. 71, 169 (1935).

de Turnbull coagulează. Totuși, aici fenomenul este mult mai complex decât coagularea obișnuită. Prezența electroliților arată la încălzire o influență asupra coagulării [1]).

Importanța cea mai mare o are coagularea unor albumine la încălzire. Se produce un proces ireversibil, denumit **denaturare**, când albumina se separă într'o formă insolubilă. Denaturarea la încălzire nu este o simplă coagulare, ci este legată de mari transformări ale albuminei. Deși procesul denaturării a început să fie studiat de mult (Duclaux, 1893) până acum nu există încă o teorie clară și completă a denaturării. Se știe că ea nu se produce momentan, ci necesită un timp oarecare pentru a avea loc. Se cunoaște dependența denaturării de prezența electroliților și neelectroliților [2]).

Coagularea cu ajutorul temperaturii are o mare importanță pentru efectuarea proceselor tehnologice în industria alimentară.

Liubavin [3]) (1889) a fost primul care a studiat fenomenul de coagulare a solurilor prin congelare. Mai târziu, de această chestiune s'au ocupat Lottermoser [4]) și Gutbier [5]). In ultimul timp, Diacicovschi [6]) a făcut cercetări asupra congelării unui mare număr de hidrosoluri, întrebuințând o răcire foarte avansată (dela—20° până la temperatura aerului lichid).

La înghețarea hidrosolurilor substanțelor hidrofobe se produce o congelare treptată a apei; în apa rămasă neînghețată se produce atât congelarea solului, cât și a electroliților ce i s'au adăugat. Datorită acestui fapt se poate produce o concentrație atât de mare de electroliți, încât se va produce descărcarea particulei și coagularea. In unele cazuri este posibilă la decongelare o redisolvare a solului coagulat (peptizare). La cantități mici de electrolit coagularea prin congelare poate să nu aibă loc. După părerea lui Zsigmondy se poate afirma, în general, că la congelare coloidul este cu atât mai constant, cu cât el este mai stabil la acțiunea electroliților sau la eliminarea apei la uscare.

Foarte des solurile hidrofile nu coagulează la congelare, căci unele din ele posedă un înveliș apos, a cărui apă, găsindu-se la o presiune mare, înghiață mai greu.

---

1) Wo. Ostwald, N. Kokoros u. K. Hoffmann, K. Z. 79, 287 (1937).
2) H. Chick u. C. Martin, K. Beih. 5, 49 (1913); V. Pauli și E. Volko, Chimia coloidală a substanțelor albuminoide (trad.) 149, 1936.
3) N. N. Liubavin, J.R.F.H.O. 21, 397 (1889).
4) A. Lottermoser Ber. 16, 3976 (1908); K. Z. 30, 133 (1922); 58, 336 (1932).
5) A. Gutbier, K. Z. 29, 161, 287 (1821); 30, 97 (1922).
6) S. J. Diacicovschi, K. Z. 54, 278 (1931); 59, 76 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

Congelarea complectă a solurilor schimbă starea lor în alt mod. In solul congelat micelii se dispun printre cristalele gheţei care le presează, din care cauză apar între ei forţe de atracţie şi se produce coagularea; la decongelare, sistemul nu mai poate trece în starea de sol[1]). La distrugerea micelilor prin congelare are loc cedarea de către coloidul coagulat a unei cantităţi considerabile de electrolit adsorbit, care condiţionează stabilitatea solului.

Când se produce o coagulare incomplectă, cantitatea de sol rămas necoagulat este cu atât mai mică cu cât este mai lung timpul de rămânere a solului în starea de congelare (tab. 49). Cantitatea de sol coagulat este cu atât mai mare, cu cât este mai joasă temperatura de congelare a solului.

Tabela 49

Congelarea solului de turbă

(Determinările lui A. P. Dumanschi[2])

Timpul de congelare în ore	0	5	12	18	48	72	96
Cantitatea de turbă necoagulată în %	100	31	14	11	11	9	9

La coagularea solurilor polidisperse coagulează întâi partea mai puţin dispersă, iar apoi cea mai dispersă.

Există o serie de cercetări[3]), prin care s'a stabilit influenţa iradierii cu lumină vizibilă asupra coagulării solurilor.

Astfel, hidrosolurile $Sn(OH)_4$, $Al(OH)_3$ $Th(OH)_4$ şi HgS coagulează mai uşor cu ionii mono- sau bivalenţi la iluminarea cu lumină solară sau cu o lampă electrică de wolfram de 1000 waţi, decât solurile neiluminate. Hidrosolurile Sb_2S_3, As_2S_3, ferocianura de Cu şi de uranil nu-şi schimbă stabilitatea la o iluminare scurtă şi coagulează în urma unei iluminări mai îndelungate.

Lumina ultravioletă[4]), acţionând asupra particulelor coloidale ar trebui, contribuind la liberarea de electroni să încarce

---

1) A. Lottermoser Z. phys. ch. 60, 462 (1907).

2) A. Dumanschi Bull. soc. ch. de France 41, 166 (1927) Notele Institutului agricol din Voronej 1927.

3) N. P. Pescov, K. Z. 32, 238 (1923); Sh. Roy. J. Indian ch. soc. 6, 431 (1929).

4) P. Lala a P. B. Ganguly, J. Indian Ch. Soc. 6, 547 (1929).

particula pozitiv și să producă coagularea solurilor electronegative; totuși coagulează și solurile electropozitive, ceeace este în legătură cu reacțiile chimice care se produc la iradiere. Acest fenomen a fost menționat [1]) la cercetarea coagulării unui șir de hidrosoli sub acțiunea luminii solare. Pe exemplul emulsiilor [2]) s'a reușit să se arate că sub acțiunea luminii ultraviolete se distrugeau acele emulsii al căror emulgator (oleatul de Na) se oxida. Datele experiențelor lui Galecki și Spichalski [3]) confirmă că la iradierea cu lumină ultravioletă se produc procese chimice. S'a observat deasemenea că la iradierea hidrosolului de Ag se produce **decolorarea** cu formarea ionilor Ag^+. La o iradiere ulterioară, argintul se reduce din nou în Ag metalic și se obține un sol colorat.

Acțiunea razelor Roentgen a fost cercetată de câțiva autori (Galecki [4]), Svedberg [5]) și colaboratorii lui, Bhatnagar [6]) ș. a.); ei au observat că coagulează atât solurile electronegative, cât și cele electropozitive. O cercetare mai amănunțită a arătat că și în acest caz în soluri se produc transformări chimice, datorită cărora variază stabilitatea sistemului. Se observă nu numai coagularea, ci și stabilizarea solurilor.

Razele radiului au și ele o acțiune coagulantă. Totuși, și aici, fenomenul este mult mai complex decât se credea la început. Nordenson [7]) Crowther [8]), au constatat, ca regulă generală, că hidrosolurile electropozitive coagulează la iradierea cu raze Roentgen și raze β. Cauza acestui fenomen este descărcarea treptată a micelilor în urma ionizării soluției iradiate. Solurile încărcate negativ, nu se schimbă.

Există indicații asupra coagulării solurilor sub acțiunea unui gaz, ceeace este în legătură cu fenomenul de coagulare a unui coloid în stratul de adsorbție al bulelor de gaz care străbat soluția. Inafară de exemplul citat, al coagulării albuminelor, la spume se pot menționa coagularea solului de hidroxid de fer [9]), la suflarea aerului, oxigenului, azotului, hidrogenului. Aici coagularea are loc din cauza concentrației mari a coloidului în

1) P. Ganguly u. N. Dhar, K. Z. 31, 16 (1922).
2) P. C. Sinha u. P. B. Ganguly, K. Z. 54, 147 (1931).
3) A. Galecki u. R. Spichalski, Z. anorg. Ch. 177, 337 (1920).
4) A. Galecki, K. Z. 10, 149 (1912).
5) Th. Svedberg, Kolloidchemie 217, (1925).
6) S. S. Bhatnagar R. S. Gupta K. G. Mathur u. K. N. Mathur, Z. phys. 56, 684 (1919).
7) Th. Svedberg, Kolloidchemie (trad.) (1930).
8) J. Crowther, Phil. Mah. (7), 7, 86 (1929).
9) H. M. Storn, J. Ann. Ch. Soc. 52, 2730 (1933).

peliculă. Inafară de acesta, coagularea cu ajutorul gazelor este în legătură cu reacţiile chimice [1]). S'a observat influenţa gazului ionizat asupra coagulării [2]).

Se poate efectua coagularea descărcând particulele pe electrozi la trecerea curentului. Solurile coagulează pe electrodul încărcat cu electricitate de semn contrar, formând un precipitat pulverulent, sau în formă de gel. Coagularea s'a observat şi la acţiunea undelor electromagnetice de înaltă frecvenţă (lungimea de undă 180 m.); astfel a coagulat hidrosolul de As_2S_3 [3]).

Undele sonore, în special undele ultrasonore, produc coagularea hidro- şi aerosolurilor [4]). Fenomenul de coagulare decurge în mod deosebit de eficace la aerosoluri, unde aplicarea iradierii cu unde ultrasonore poate servi pentru scopuri practice.

---

1) L. Auer K. Z. 49, 328 (1929); H. Schindfuss u. H. Werner, K. Z. 49, 323 (1929).
2) E. I. Soloviev, Kol. J. 2, 149 (1936).
3) E. Wilke, R. Müller, K. Z. 65, 257 (1933).
4) O. Brandt, H. Freund u. E. Hiedemann, K. Z. 77, 103 (1936).

XXI. FENOMENELE OBSERVATE LA COAGULAREA SOLURILOR LIOFOBE CU ELECTROLIȚI

La procesul de coagulare se observă o serie de fenomene de mare importanță. Din ele fac parte: 1) acomodarea solurilor; 2) adsorbția substanței coagulante; 3) antagonismul ionilor; 4) efectul termic; și 5) schimbarea sarcinii electrice a particulelor.

1. ACOMODAREA SOLURILOR

Prin acomodare se înțelege deobicei mărirea stabilității solului, care coagulează în funcție de adăugarea electrolitului la coagulare. S'a stabilit că proporția de substanță necesară pentru coagulare diferă în funcție de faptul dacă electrolitul se adaugă deodată sau treptat în porțiuni mici; în ultimul caz este deobicei necesar de a se adăuga mult mai mult electrolit pentru a se obține aceeași coagulare.

Fenomenul de acomodare a fost observat cu mai mult de patruzeci de ani în urmă de Spring [1]) și Freundlich [2]) la coagularea hidrosolurilor de sulfuri. S'a observat că dacă pentru coagularea solului As_2S_3 este necesară o anumită cantitate de $BaCl_2$, care se toarnă deodată, această cantitate nu mai este suficientă pentru coagularea aceluiaș sol, dacă soluția de $BaCl_2$ se adaugă treptat, în porțiuni mici (timp de câteva ore, sau chiar câteva zile), în ultimul caz, pentru producerea coagulării este necesar un exces de electrolit. Un exemplu foarte bun de acomodare a hidrosolului As_2S_3 la $BaCl_2$ este redat în lucrarea lui Crestinscaia și Iacovleva [3]).

Uneori, la adăugarea treptată a electrolitului, se observă, în locul acomodării, fenomenul invers — solul coagulează mai ușor. Acest fenomen a căpătat denumirea de **acomodare negativă.**

---

1) W. Spring, Bull. Acad. Belg. (3), 38, 483 (1900).
2) H. Freundlich, Z. phys. ch. 44, 1 (1903).
3) V. N. Crestinscaia și V. S. Iacovleva, J.R.F.H.O. 60, 295 (1928).

Scanned with OKEN Scanner

Mecanismul fenomenului de acomodare n'a fost încă bine explicat. Este posibil ca acomodarea să fie condiționată de adsorbția ionului, încărcat cu electricitate de același fel a particulelor (Gosh și Dhar [1]), din care cauză particula își recapătă sarcina pierdută la coagulare. Este deasemenea posibil ca acomodarea să fie condiționată de reacția între sol și electrolit, formându-se peptizatori care conferă solului stabilitate. E clar că la o adăugare treptată se produce o asemenea protecție; la adăugarea rapidă, însă, nu are timp să se producă reacția cu formarea peptizatorului și coagularea decurge normal (Crestinscaia).

Coagularea hidrosolului $Fe(OH)_3$ cu o soluție de HCl este un exemplu net de acomodare, explicat prin producerea unei reacții chimice cu formare de peptizator. La adăugarea rapidă a acidului clorhidric concentrat se produce coagularea, iar la adăugarea lentă nu se produce coagulare, datorită formării $FeCl_3$, care peptizează hidroxidul de fier.

Un alt caz de acomodare: solurile obținute în prezența electroliților nu coagulează la adăugarea unei cantități considerabile de electrolit; un sol purificat coagulează însă foarte ușor cu aceeași cantitate de electrolit. Inafară de acomodări pozitive, aici se observă și una negativă. Fenomenul de acomodare a solurilor la electroliții care sunt prezenți în momentul formării solului, prezintă un mare interes practic, căci, în realitate, avem de a face nu cu soluri pure ci cu soluri impurificate cu electroliți (Dumanschi).

2. SARCINA ELECTRICĂ A PARTICULEI

Fenomenul coagulării este legat de micșorarea potențialului ζ al particulei. Freundlich [2]) leagă acest din urmă fenomen cu adsorbția unui ion încărcat cu electricitate de semn contrar; el a stabilit încă în anul 1903 faptul că coagularea este legată de adsorbția ionului coagulant și a emis teoria coagulării de adsorbție. Nenumărate experiențe confirmă acest fapt. Astfel, solul electro-negativ de As_2S_3 adsoarbe în coagulare un cation, iar după coagulare soluția rămâne slab acidă, datorită acidului format. Acest fenomen se produce după schema următoare:

---

1) S. Gosh N. R. Dhar, J. phys. Ch. 39, 435, 659 (1925).
2) H. Freundlich, K. Z. 1, 321 (1907); Kapillarchemie, II, 125 Ed. IV-a 1932.

Scanned with OKEN Scanner

Micelul solului de As_2S_3 se compune din particula electronegativă de As_2S_3, înconjurată de ioni electropozitivi de H^+, care formează un dublu strat electric. Sub acțiunea coagulantului, de ex. a $BaCl_2$, ionul Ba^{++} adsorbindu-se, descarcă particula, punându-se astfel în libertate ionii H^+ și Cl^-, care rămân în soluție după coagulare și care dau reacție acidă [1]).

Deobicei pentru coagulare trebue să se producă descărcarea particulei, adică, la coagulare, unul și același sol va adsorbi un număr egal de ioni echivalenți care produc coagularea; descărcarea particulei trebue să se producă datorită uneia și aceleiași cantități de ioni adsorbiți, exprimată în echivalenți-gram. De aici rezultă ca o consecință **regula valenței a lui Schulze-Hardy.** Totuși trebue menționat că regula valenței nu este o lege riguroasă, ci foarte aproximativă, căci există o serie întreagă de excepții.

Se știe, de exemplu, că unii ioni monovalenți coagulează mai bine (au o putere coagulantă mai mare) decât cei polivalenți.

Tabela 50

Coagularea solului As_2S_3

Coagulantul	$\frac{x}{m}$ în milimoli	γ în milimoli
KCl	0,01	49,50
azotat de guanidină	0,27	10,40
clorhidrat de anilină	0,42	2,50
paraclor anilină	1,33	1,08
neofuxina	3,16	0,11

S'a stabilit că pentru coagulare trebue adăugată o cantitate cu atât mai mică de electrolit, cu cât este mai mare capacitatea de adsorbție a ionului coagulant, ceeace se vede bine din datele tabelei 50, unde $\frac{x}{m}$ este cantitatea de substanță adsorbită de 1 g. adsorbant, conform formulei lui Freundlich (98), iar γ — concentrația de coagulare. Legătura între $\frac{x}{m}$ și γ se vede bine la cercetarea isotermelor de adsorbție. In fig. 113

1) S. Linder a. H. Picton, Trans. ch. Soc. 64, (1895).

curba 1 reprezintă isoterma unei substanţe, care se adsoarbe greu (KCl). Pentru a descărca particu'a, trebue adsorbiţi $\frac{x}{m}$ echivalenţi-gram, corespunzători unei concentraţii c a soluţiei, egală cu $\gamma_1 - \frac{x}{m}$. Curba 2 reprezintă isoterma unei substanţe, care se adsoarbe uşor (clorhidratul de anilină). Pentru a produce coagularea cu această substanţă, trebue să se adsoarbă aceeaşi cantitate $\frac{x}{m}$, care conform diagramei din fig. 113 corespunde concentraţiei c_2, egală cu $\gamma_2 - \frac{x}{m}$.

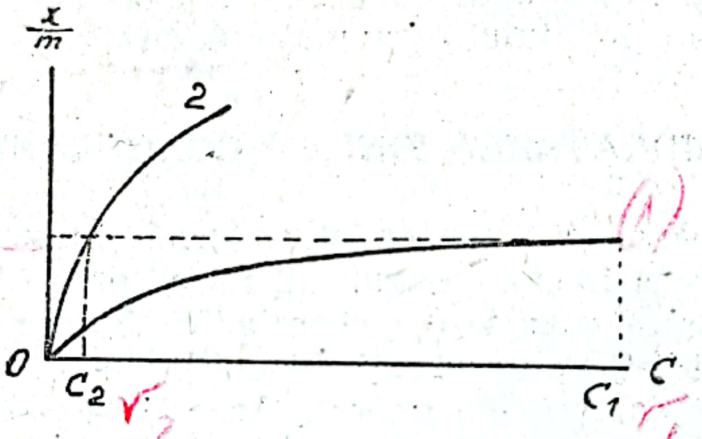


Fig. 113. — Relaţia dintre concentraţia de coagulare şi capacitatea de adsorbţie: 1) Isoterma KCl; 2) Isoterma clorhidratului de anilină.

După cum se vede din diagramă, aceasta din urmă este de multe ori mai mică, decât prima concentraţie.

Dacă substanţele tensioactive se disociază formând ioni tensioactivi, atunci adsorbindu-se după regula lui Traube-Duclaux, ele descarcă suprafaţa. Aici se aplică şi pentru cazul coagulării, regula bine cunoscută nouă a lui Traube-Duclaux. Astfel, Freundlich [1]) a arătat că la coagulare capacitatea coagulantă a anionilor unei serii omoloage creşte cu mărirea radicalului hidrocarbonat.

S'a cercetat mai sus un caz relativ simplu; adeseori însă, fenomenul este mai complex: se poate adsorbi nu numai ionul coagulant, ci şi toată molecula de electrolit. Faptul că întreaga moleculă a sării poate fi adsorbită de particulele coloidului (în acest caz este aplicabilă formula lui Freundlich) a fost arătat de

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, 127 Ed. IV-a 1932.

Wo. Ostwald [1]) pe baza experienţelor lui A. Dumanschi [2]) efectuate cu solul de hidroxid de fier.

Aceasta este în deplină concordanţă cu lucrările ulterioare ale lui Şilov, care a emis ipoteza că în fenomenul adsorbţiei electroliţilor moleculele nedisociate ale substanţei care se adsoarbe joacă un rol important.

Coagularea este legată de adsorbţie. Deaceea, o parte de electrolit se adsoarbe şi concentraţia lui scade. La coagulare, precipitatul diferă prin însuşirile lui de particulele iniţiale ale solului. O asemenea variaţie se produce cu timpul — se produce îmbătrânirea substanţei coagulate, scăzând astfel capacitatea de adsorbţie. Aceasta este în legătură cu cedarea unei părţi de substanţă adsorbită. Concentraţia electrolitului deasupra precipitatului se măreşte. Fenomenul de cedare a substanţei adsorbite la îmbătrânirea precipitatului se numeşte **desorbţie** [3]).

3. HIDRATAREA IONILOR COAGULANŢI

Asupra coagulării solurilor influenţează deasemenea şi gradul de hidratare a ionilor coagulanţi. La adsorbţia ionilor hidrataţi trebue învinsă o parte din energia de hidratare; deaceea, la coagulare, toate celelalte condiţii fiind identice, este necesară o concentraţie mai mare a ionilor [4]). Această se vede la cationii monovalenţi ai metalelor alcaline la coagularea solurilor electronegative, a căror concentraţie de coagulare γ se dispune în serie liotropă (după capacitatea de hidratare)

$$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

La coagularea solului electropozitiv $Fe(OH)_3$ capacitatea coagulantă a ionilor monovalenţi nu este nici ea identică, ci variază după seria liotropă:

$$CH_3COO^- > CNS^- > Cl^- > OH^- > NO_3^- > ClO_3^- > I^-,$$

adică puterea coagulantă cea mai mare o are ionul CH_3COO^- şi cea mai mică I^-.

---

1) Wo. Ostwald, Gedenkboek J. M. van Bemmelen, 1910.
2) A. Dumanschi, J. R. F. H. O. 37, 502 (1905).
3) S. A. Voznesenschi, V. A. Lazarev şi G. V. Pereverzeva, J. 61. 1411 (1929).
4) Vezi van Arkel, Legătura chimică d. p. d. v. electrostatic (trad.) 211 (1935).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru a evidenția și mai bine relația dintre hidratarea ionului coagulant și capacitatea lui de coagulare, exprimată în concentrație de coagulare, să cercetăm datele din tabela 51.

Tabela 51

Hidratarea cationilor metalelor alcaline și influența ei asupra coagulării
(după Freundlich și Leonard [1])

Ionii	Hidratarea (după Remy [2])	γ în milimoli la litru			
		$MoO_2 \cdot H_2O$	S	SiO_2	As_2S_3
Li+	< 120	> 500	0,910	216	81,5
Na+	< 60	60	0,160	166	71,2
NH_4+ . . .	17	26	0,430	120	59,1
K+	16	12	0,001	122	—
Rb+	14	5	0,016	72	—
Cs+ . . .	13	2,6	0,009	39	—

Asupra capacității de coagulare influențează nu numai însușirile ionului, încărcat cu electricitate de semn contrar cu cea a particulei, dar și ionii de același semn. De exemplu, la coagularea solului electropozitiv $Al(OH)_3$ concentrația de coagulare a clorurilor metalelor alcaline se dispune în ordine crescândă după seria liotropă a cationilor:

$$NaCl,\ KCl,\ NH_4Cl,$$

unde mărimea γ va fi respectiv egală cu 77, 80, 100. Teoria expusă a coagulării, care leagă fenomenul coagulării de adsorbția unui număr echivalent de ioni, nu este, după cum vedem, pe deplin justă, și relația nu este așa de simplă [3]).

1) H. Freundlich u., W. Leonard, K. Beih, 7, 182 (1915).
2) H. Remy, Z. phys. ch. 89, 467 (1915).
3) H. B. Weiser u. Sherrick, J. phys. ch. 23, 205 (1919); H. B. Weiser u Middleton, J. phys. Ch. 24, 30 (1920); S. Gosh u. N. K. Dhar, K. Z. 25. 129 (1925); 38, 141 (1926); J. phys. Ch. 28, 457 (1924); 29, 435, 659 (1925); A. Rabinovici, J. F. H. 1, 469 (1930).

Scanned with OKEN Scanner

Lucrul constă în aceea că coagularea nu este în directă legătură cu variaţia cantităţii de electricitate (a sarcinii) particulei, ci cu micşorarea potenţialului ζ, ceeace nu este în legătură cu adsorbţia unei cantităţi echivalente de ioni de semn contrar, ci depinde de repartizarea ionilor în stratul difuz al micelului.

4. ANTAGONISMUL

Vorbind despre coagulare am avut în permanenţă de a face cu o singură substanţă care coagulează. Să studiem acum cum decurge coagularea, când unui sol i se adaugă o soluţie compusă dintr'un amestec de electroliţi. Să presupunem că solul coagulează datorită sării I de concentraţie c_1 şi datorită sării II de concentraţie c_2. Dacă solului i se adaugă, nu întreaga cantitate de ioni ai sării I, necesară pentru coagulare, ci, de ex. jumătate, adică $\frac{c_1}{2}$, atunci s'ar părea că se poate ajunge la coagulare, adăugând cantitatea corespunzător micşorată de sare II, adică $\frac{c_2}{2}$. Totuşi, experienţa arată că numai rareori se observă o acţiune aditivă a ionilor coagulanţi;deobicei trebue adăugată o cantitate mai mare de sare II.

O asemenea abatere dela acţiunea aditivă a sărurilor coagulante în amestec poartă denumirea de **antagonismul sărurilor.** In alte cazuri trebue adăugată o cantitate mai mică de electrolit. Acest fenomen se numeşte **sinergism.** Amândouă fenomenele au o mare importanţă în procesele biologice.

Deoarece la coagulare importanţa primordială o are ionul de semn contrar cu micelul, se produce fenomenul **antagonismului ionilor.** Proprietatea aditivă [1]) se observă deobicei atunci când ambii ioni coagulanţi ai amestecului au aceeaşi valenţă. Dacă însă ionii coagulanţi din amestec au valenţe diferite, atunci nu există proprietate aditivă şi se observă antagonismul. Sinergismul [2]) se observă la coagularea solului As_2S_3 cu amestecul LiCl+KCl. Putem să ne explicăm în parte abaterea dela proprietatea aditivă a amestecului de ioni coagulanţi pe baza relaţiei cercetate mai sus între adsorbţia ionului şi capacitatea lui coagulantă. Am văzut că acţiunea coagulantă a ionilor depinde numai în primă aproximaţie de cantitatea de ioni echivalenţi adsorbiţi.

---

1) S. Linder a. H. Picton, J. Ch. Soc. 67, 63 (1895).
2) A. Dumanschi şi E. I. Vinicova, J. F. H. 5, 133 (1934).

Inafară de aceasta, la adsorbția ionilor din amestec se produce o deplasare a ionului mai puțin adsorbit de către ionul, care se adsoarbe mai puternic. De ex., la adsorbția de către hidratul feric a ionilor din următoarele perechi de amestecuri [1]):

$$SO_4^{--} + IO_3^- ; \; SO_4^{--} + BrO_3^- ; \; SO_4^{--} + Cl^-$$

ionul SO_4^{--}, adsorbindu-se puternic, deplasează ceilalți ioni; cel mai ușor se deplasează ionul Cl^- apoi ionul BrO_3^- și cel mai greu ionul IO_3^-.

Apoi, asupra sarcinii particulei și deci asupra coagulării solurilor, influențează nu numai ionul coagulant, ci și ionul de aceeași sarcină cu particula. Ionii de același semn se pot adsorbi din amestecul de electroliți, fie aditiv, fie într'un număr mai mare sau mai mic; prin aceasta ei influențează asupra sarcinii particulei, schimbând stabilitatea ei la coagulare.

V. Crestinscaia și O. Molcianova [2]) au arătat că aici au o mare importanță reacțiile chimice care se pot produce între electroliți și micel.

La amestecarea electroliților se pot forma complexe care duc la imobilizarea ionului coagulant. In acest caz se observă un fenomen deosebit de pronunțat de antagonism, ca de ex. la coagularea hidrosolurilor AgI cu un amestec de $K_2SO_4+Th(NO_3)_4$ care dă complexul $K_2[Th(SO_4)_3]$. Inafară de aceasta, în amestec, activitatea ionilor se schimbă, ceeace ne indică și teoria lui Debye-Hückel [3]).

Antagonismul ionilor depinde în mare măsură de cantitățile respective de ioni coagulanți. Deobicei, la o cantitate redusă a uneia din săruri, antagonismul este mic, el crește odată cu creșterea cantității celeilalte sări, atinge un maxim, iar apoi, la o mărire ulterioară, cantitatea de sare II scade. Nu există încă o teorie precisă [4]), care să explice acest fenomen; deasemenea nu există nici suficiente date experimentale.

---

1) S. Gosh a. N. R. Dhar, K. Z. 41, 223 (1927).
2) V. Crestinscaia și O. Molcianova, K. J. 59, 68 (1932)
3) L. K. Lepin și A. V. Bromberg, J. F. H. 8, 71, 82 (1939); 9, 87 (1940)
4) L. M. Utchin, Vestnic, Lomonosov, 2, ed. 2, I (1921); V. Dorfman, K. Z. 46, 198 (1928).

Scanned with OKEN Scanner

5. EFECTUL TERMIC

Coagularea trebue să fie însoțită de un oarecare efect termic datorită: 1) încetării mișcării browniene; 2) micșorării suprafeței particulelor, din cauza contopirii lor; 3) adsorbției ionilor coagulanți; și 4) efectuării reacției între corpuri care dau soluții în adevăratul sens al cuvântului.

Cercetarea efectuată pentru determinarea căldurii de coagulare a solului As_2S_3 a arătat că aceasta are o valoare foarte mică, practic egală cu zero [1]).

In experiențele în care s'a observat un efect incontestabil termic se produceau reacții între substanțele coagulante și soluția intermicelară [2]).

Judecând teoretic, efectul termic datorat încetării mișcării browniene, nici nu poate fi observat din cauza micilor concentrații a solurilor. Nu poate fi observat nici efectul datorat agregării particulelor, căci atingerea, iar de aici și micșorarea suprafeței, se produce numai în punctele de contact ale particulelor, iar nu pe toată suprafața. Suprafața unor asemenea puncte de contact este foarte mică.

6. SCHIMBAREA SEMNULUI SARCINII SOLURILOR

Analog schimbării sarcinii suprafeței cu ajutorul ionilor polivalenți se observă variația potențialului ζ al solurilor la mărirea treptată a concentrației electrolitului cu un ion polivalent, de exemplu:

potențialul ζ inițial $\rightarrow$ scăderea potențialului $\zeta^+ \rightarrow \zeta = 0$ (punct isoelectric) $\rightarrow$ schimbarea semnului suprafeței $\rightarrow$ potențial ζ^-

Fenomenul schimbării semnului sarcinii particulelor solului cu ajutorul unui ion polivalent este bine ilustrat prin curbele reprezentate în fig. 103. Datele tabelei 52 confirmă (înafara schimbării semnului sarcinii) faptul că de această schimbare sunt legate procesele consecutive de coagulare și stabilizare a solului. La cantități mici de electrolit se produce descărcarea particulei solului hidrofob și de aici și coagularea ei; la concentrații mari nu se va observa coagularea, căci se obține un sol cu particule

---

1) H. R. Kruyt u. J. van der Spek, K. Z. 24, 145 (1919).

2) H. R. Kruyt, Coloizii (trad) 71 (1936); L. Brown, Coll. Symp. Monogr. 1, 7 (1923).

încărcate cu altfel de electricitate. Friedmann, Neisser și Bechhold (1903[1]) au cercetat acest fenomen.

Tabela 52

Coagularea solului electronegativ de platină
După experiențele lui Buxton și Teague[2])

Concentrația soluției de $FeCl_3$ în milimoli	Starea sistemului	Electroforeza	Sarcina
0,0208 0,0557	nu există fulgi	deplasare spre anod	—
0,0833 0,1633 0,2222	coagulare totală	nicio mișcare	0
0,3333 1,6360 6,6670	nu există fulgi	deplasare spre catod	+
16,33 83,33 666,70	coagulare totală	nicio mișcare	0

Din tabela 52 se vede clar cum decurge procesul la coagularea hidrosolului electronegativ de Pt cu o soluție de $FeCl_3$. La mărirea cantității de $FeCl_3$ adăugată, solul suferă următoarele schimbări:
sol încărcat negativ, nu se produce coagularea → sarcină egală cu 0, coagularea → sol încărcat pozitiv, nu se produce coagularea → sarcina egală cu 0, coagulare.

Un astfel de fenomen cu alternanță periodică a stabilității solului cu zonele de coagulare poartă numele de serii neregulate de coagulare sau **zone de coagulare.**

7. DISCORDANȚA INTRE DATELE EXPERIMENTALE ȘI TEORIA ADSORBȚIEI A LUI FREUNDLICH

Datorită faptului că datele experimentale erau într'o serie de cazuri în discordanță cu teoria lui Freundlich, un șir de cercetători au criticat această teorie[3]).

1) H. Bechhold, Z. phys, ch. 48, 385 (1904).
2) Buxton u. O. Teague, Z. phys. ch. 57, 72 (1904).
3) Wo. Ostwald, K. Z. 26, 69 (1920).

Scanned with OKEN Scanner

In cap. XVII s'a menţionat deja, că teoria adsorbţiei nu explică pe deplin variaţia potenţialului. Lucrări mari pentru studiul fenomenelor de coagulare au fost efectuate de Rabinovici [1] şi elevii lui, care au arătat impreciziunea teoriei lui Freundlich. Însuşi Freundlich a observat imperfecţia teoriei sale şi sub influenţa lui directă a apărut lucrarea lui Müller [2], care a dat teoria electrostatică a coagulării, bazată pe punctele de vedere cele mai noi asupra structurii stratului dublu din jurul particulelor coloidale.

Conform teoriei electrostatice, sistemul coloidal reprezintă următoarele: în jurul particulei există un dublu strat electric, din care o parte este legată solidar de particulă. După acest strat, datorită forţelor electrostatice ale particulei încărcate care resping ionii de acelaş semn şi atrag ionii de semn contrar, urmează un strat de ioni în care vor predomina, ionii cu semn contrar cu cel al particulei. O asemenea dispunere a ionilor cu sarcină opusă este împiedicată de mişcarea ionilor datorită temperaturii a cărei energie este aproximativ de acelaş ordin de mărime ca şi energia forţelor coulombice (forţe de atracţie electrostatică). Sub acţiunea acestor două forţe se formează un fel de „atmosferă ionică" în jurul particulei, în care vor predomina ionii cu sarcini opuse sarcinilor particulelor. De ex., în cazul particulelor încărcate negativ de As_2S_3, în imediată apropiere a particulei se va găsi un strat rezistent de ioni H^+, care însă nu echilibrează complect sarcina ei. După acest strat urmează un strat difuz de ioni H^+, căruia i se vor adăuga din ce în ce mai mulţi ioni de alt semn, până când va dispărea diferenţa între sfera ionică a particulei şi soluţia de electrolit în mediul de dispersiune. Grosimea stratului difuz (care nu poate fi determinat exact) scade cu mărirea cantităţii de electrolit, adăugată solului. Din acest motiv se micşorează şi potenţialul ζ şi particula devine mai puţin stabilă.

Pe baza teoriei electroliţilor puternici a lui Debye şi Hückel, care ia în considerare fenomenul de atracţie electrică între ioni, Müller a efectuat calcule teoretice care arată că, pornind dela presupunerile ce le-a emis şi neintroducând presupunerea despre necesitatea adsorbţiei ionului coagulant, se poate explica fenomenul coagulării prin variaţia grosimii stratului difuz. Se poate, de ex., deduce regula semnului a lui Schulze-Hardy; raportul con-

---

1) A. Rabinovici şi V. Carghin, J. F. H. 1, 65 (1930), vezi articolul lui A. Rabinovici în cartea „Coagularea coloizilor", 167, M. 1936.
2) H. Müller, K. Beih. 26, 274 (1928).

centrației ionilor cu valențe crescânde (1, 2, 3 și 4) variază astfel: $c_1 : c_2 : c_3 : c_4 = 540:57:7,4:1$, ceeace amintește foarte îndeaproape cifrele observate la coagulare.

Totuși, această teorie este departe de a fi perfectă și, după cum indică Rabinovici [1]), importanța acestei teorii devine și mai mică prin faptul că Müller a făcut calculul asupra solului As_2S_3, care a fost perfect studiat de mulți cercetători, care au arătat că la coagulare se produce fără îndoială adsorbția. Totuși, în această teorie se pun probleme foarte importante și e posibil ca o teorie perfectă să se nască pe baza ipotezelor ambelor teorii. După părerea lui Rabinovici, noua teorie cantitativă a coagulării coloizilor cu electroliți va fi foarte apropiată de teoria propusă de Stern [2]) în anul 1924 și care constă din următoarele: micelul coloidal purtător de sarcini, este înconjurat de o atmosferă de ioni încărcați contrar, dintre care cei mai apropiați sunt legați solidar (adsorbiți) de micel și se deplasează odată cu el, iar cei mai îndepărtați formează o atmosferă difuză.

La introducerea electrolitului în sistem se produce nu numai o distrugere a atmosferei ionice de către forțele electrostatice, ci și înlocuirea ionilor din stratul adsorbit, ceeace influențează deosebit de puternic asupra variației potențialului electric și a stabilității coloidului.

8. REACȚIILE CHIMICE ALE PARTICULELOR COLOIDALE

Înafară de coagulare, adăugarea unor substanțe la sol poate, fără să producă coagulare, face ca ele să intre în reacții chimice. De ex., solul de As_2S_3 reacționează cu Na_2CO_3: solul de argint reacționează decolorându-se cu KCN, formând $KAg(CN)_2$; în mod analog reacționează solul de paladiu, dând $K_2Pd(CN)_4$ și solul de aur formând $KAu(CN)_2$; tot așa reacționează și solul de CuS. Rebier [3]) a titrat solurile de Au, Ag, Pd cu o soluție de cianură de potasiu, pentru a determina în ele metalul dispersat.

Schneider [4]), iar mai târziu Dumanschi [5]), au arătat că solul de Ag reduce sărurile mercurice și ferice, trecându-le în săruri

---

1) A. I. Rabinovici, J. F. H. 1, 469 (1930).
2) O Stern, Z. Elektroch. 30, 508 (1924).
3) G. Rebier, C. r. Soc. Biol. 63, 675, 766 (1907); 64, 72 (1908).
4) E. A. Schneider, Ber. 24, 2242 (1891), 25, 1441 (1892).
5) A. Dumanschi, Comun. Inst. Politehnic din Chiev 1903, 1913.

Scanned with OKEN Scanner

mercuroase și feroase, iar argintul trece în sărurile respective, de ex. AgCl, Ag_2SO_4, $AgNO_3$ etc. Se cunosc multe exemple de asemenea reacții. Cinetica acestor reacții depinde de suprafața specifică (gradul de dispersiune) a sistemului coloidal [1]).

Atunci când se poate neglija concentrația soluției ce reacționează, adică atunci când cantitatea ei este mult mai mare decât cantitatea de substanță dispersă, se poate scrie:

$$-\frac{da}{d\tau} = ks,$$

unde a este cantitatea de substanță din faza dispersă, care intră în reacție și s — suprafața particulei.

Pentru un sol monodispers, care conține într'un cm.^{3} a grame de substanță

$$a = \frac{4}{3}\pi\varepsilon\nu \cdot r^3 \text{ sau } r = \alpha \cdot a^{1/3},$$

unde ν este numărul de particule sferice (constant pentru un sol dat) și ε — densitatea.

Suprafața tuturor particulelor este egală cu

$$s = 4\pi\nu r^2$$

Inlocuind valoarea r vom avea

$$s = 4\pi\nu\alpha^2 a^{2/3} = \beta \cdot a^{2/3}$$

Inlocuind această valoare a lui s în ecuația vitezei, vom avea:

$$-\frac{da}{d\tau} = k \cdot a^{2/3} \text{ sau } -a^{-2/3} \cdot da = k\beta d\tau$$

Integrând, obținem:

$$-3a^{1/3} = k\beta\tau + c$$

La $\tau = 0$, $a = c_0$ (cantitatea inițială), de unde: $c = -3c_0^{1/3}$ adică expresia pentru cantitatea de substanță care reacționează cu timpul are forma:

$$3a_0^{1/3} - 3a^{1/3} = k\beta\tau$$

sau

$$r_0 - r = A\tau$$

unde A este o constantă.

---

1) N. P. Pescov, K. Z. 32, 24, 232 (1923); S. Voznesenschi și V. Sevorțov, K. Z. 64, 205 (1933); V. Sevorțov, K. Z. 72, 203 (1935); 76, 322 (1936); Koll. Jurn. 8, 239 (1946); 9, 76 (1947).

Scanned with OKEN Scanner

Această ecuație ne arată că la reacțiile chimice se observă o relație liniară între variația dispersiunii particulelor și timp.

In cazul sistemelor polidisperse, această regularitate este aplicabilă fiecărei fracțiuni. Reacționând, fracțiunile vor dispărea cu timpul, începând cu cea mai dispersă.

9. IMPORTANȚA COEFICIENTULUI DE ACTIVITATE A SOLUȚIEI

Cercetând condițiile de stabilitate a solurilor liofobe, (de ex. As_2S_3) în prezența electroliților, trebue menționat că fenomenul coagulării poate fi explicat mai mult sau mai puțin mulțumitor prin variația potențialului electrocinetic și a comprimării dublului strat ionic. Totuși, cercetarea variației acestor doi factori nu este suficientă pentru explicarea tuturor cazurilor. E probabil ca să nu se fi luat în considerație încă o condiție importantă. Toți cercetătorii iau ca bază însușirile micelului și atribue o foarte mică importanță însușirilor mediului de dispersiune; acesta este considerat numai ca purtător de miceli și de ioni stabilizanți sau coagulanți. Totuși, din punct de vedere al teoriei moderne a electroliților puternici, între ioni există anumite forțe de acțiune reciprocă, caracterizate prin mărimea **coeficientului de activitate** *f*, introdus de Lewis și care se determină termodinamic din teoria lui Debye-Hückel. Aceste forțe interionice în soluție pot fi comparate cu cele ale rețelelor cristaline ionice, de ex. a NaCl, creând în cazul de față, nu cristale rezistente, ci unele static posibile. Intr'o asemenea rețea cristalină sunt incluși micelii.

Dacă aceste forțe sunt suficiente, ele rețin, stabilizează micelii, dând un sol stabil. Dacă aceste forțe sunt insuficiente (rețeaua este slabă), atunci se produce coagularea. La concentrații mari de electrolit forțele rețelei cristaline cresc (*f* scade) și deplasează micelii din cristal, contribuind astfel la împreunarea lor în agregate, adică se produce coagularea datorită adăugării electrolitului.

Relația între coeficientul de activitate *f*, valența ionului *z* și forța ionică *u* se exprimă prin următoarea ecuație (apa la 18°):

$$-\lg f_+ = 0{,}5z^2 + \sqrt{u},$$

unde $u = \frac{1}{2}(m_+z^2_+ + m_-z^2_-)$; m_+ este molecularitatea; z_+ — valența cationului, iar m și z mărimile corespunzătoare pentru anioni.

Dacă se calculează molaritatea soluţiilor de electroliţi cu cationi mono, di, tri, tetra şi hexavalenţi şi anioni monovalenţi, se obţin valorile date în tab. 53.

De aici se vede că pentru obţinerea unei soluţii cu un coeficient egal de activitate este necesară o concentraţie cu atât mai mică de ioni, cu cât este mai mare valenţa lor. Pe baza valorilor concentraţiei de coagulare, existente în literatură, Ostwald [1]) a calculat coeficientul de activitate şi a găsit că în toate cazurile el este aproximativ egal, adică coagularea cu electroliţi de diferite valenţe se produce la f egali, sau cu alte cuvinte, la intensităţi egale ale câmpului interionic.

Tabela 53

Relaţia între molaritatea şi valenţa cationilor

Valenţa cationului	m
1	0,096
2	0,0022
3	0,00022
4	0,000040
6	0,000004

Pe baza celor spuse se dă o bună interpretare cantitativă regulii valenţei lui Schulze-Hardy. Se obţine o exprimare cantitativă a influenţei concentraţiei solurilor asupra cifrei de coagulare, a fenomenului zonelor de coagulare, a antagonismului ionilor şi a altor cazuri de coagulare.

Elaborarea acestei teorii a fost începută de curând. Lucrările ulterioare în această direcţie vor arăta universalitatea ei.

---

1) Wo. Ostwald, Usp. chim. 9, 559 (1940) (trad.) articol în K. Z. 1935—1940.

XXII. OBȚINEREA SISTEMELOR DISPERSE IN MEDII LICHIDE PRIN METODA PEPTIZĂRII

I. NOȚIUNI DESPRE METODELE DE OBȚINERE A LIOSOLURILOR

Sistemele coloidale se găsesc, după gradul lor de dispersiune între sistemele dispersate molecular și microscopic, cu limitele de dispersiune cuprinse între 10^5 până la 10^7. Deaceea, obținerea liosolurilor se poate efectua prin: 1) **metoda dispersiunii** (gradul de dispersiune se mărește); 2) **metoda condensării** (gradul de dispersiune se micșorează); 3) **metoda peptizării** (gradul de dispersiune rămâne aproape invariabil).

Vom începe cu metoda peptizării, căci metodele de condensare și dispersiune sunt indestructibil legate de peptizare la formarea solurilor stabile. Aducerea sistemului până la un grad de dispersiune coloidal nu dă soluri stabile. Este necesar de a obține din particula dispersă un micel, care să conțină înafara de nucleul interior (particula dispersă) și un învelis format din stratul ionic difuz (potențialul ζ) și liosferă.

In prezența emulgatorilor și stabilizatorilor dispersiunea sistemului rămâne mult timp neschimbată, căci particulele nu coagulează și nu se contopesc în mase mari, puțin disperse (de ex. stratificrea emulsiilor).

La metoda peptizării substanța este deja dispersată până la gradul necesar. Trebuia găsită numai o substanță — **peptizatorul** — care să treacă sistemul dispers obținut în starea de sol.

Să cercetăm formele de peptizări care se întâlnesc mai des [1]) și anume: 1) peptizarea precipitatelor cu electroliți; 2) peptizarea la spălarea precipitatelor; 3) peptizarea cu substanțe tensioactive; și 4) peptizarea complexă.

2. FORMELE PEPTIZĂRII

Peptizarea precipitatelor cu electroliți constă din următoarele: precipitatele substanțelor insolubile obținute prin reacții

---

1) Wo. Ostwald, K. Z. 43, 249 (1927).

chimice se tratează cu o soluție de electrolit — peptizator; prin aceasta precipitatul trece într'un sol. De ex., dacă vom lua un precipitat proaspăt și spălat de $Fe(OH)_3$ și îi vom adăuga puțină soluție de $FeCl_3$ sau de alte cloruri analoage, sau de HCl, atunci, după agitare, se observă trecerea precipitatului într'o soluție de culoare roșie-brună, caracteristică solului de hidroxid de fier.

Particulele disperse ale precipitatului, care au deobicei o slabă sarcină electrică, capătă sub acțiunea peptizatorului o sarcină electrică atât de mare și un înveliș lichid, încât forțele de atracție între moleculele precipitate se distrug și acestea, despărțindu-se una de alta, capătă mișcarea browniană; aceasta se poate observa cercetând fenomenul la ultramicroscop (Zsigmondy). E clar, că o asemenea despărțire a particulelor e posibilă numai în acel caz, când ele nu s'au contopit încă puternic în precipitat și cât nu s'a produs cristalizarea, care duce la contopirea lor în agregate solide. Precipitatele proaspăt obținute satisfac toate aceste condiții și deobicei se peptizează ușor. Din motivele expuse, precipitatele vechi se supun cu greu peptizării. Îmbătrânirea precipitatelor duce la micșorarea capacității lor de peptizare.

Astfel, procesul de peptizare este inversul coagulării; în timp ce, în cazul coagulării, trebuia micșorat potențialul ζ până la un minim anumit, după care coagularea devenea vizibilă, în cazul peptizării trebuia mărit potențialul ζ până la o oarecare valoare limită, pentru ca peptizarea să înceapă. Vom denumi acest **potențial — potențial critic**. Totuși, trebue reținut că potențialul critic al coagulării și cel al peptizării nu coincid; pentru peptizare e necesară o valoare mai mare a potențialului ζ. In cazul coagulării, particulele mobile, încărcate electric, pierd, datorită coagulantului (electrolitului) prin adsorbția ionilor, sarcina lor, se atrag ușor în timpul ciocnirii și, adunându-se în fulgi, formează un precipitat. La peptizare, tot din cauza fenomenului de adsorbție a peptizatorului, particulele precipitatului capătă din nou sarcină electrică și trec în soluție. Acest punct de vedere asupra peptizării a fost emis de Zsigmondy [1]) și Svedberg [2]).

In cazurile citate peptizatorul este un electrolit, care câteodată este capabil să reacționeze cu substanța precipitată. Astfel, în exemplul nostru de peptizare a precipitatului de hidroxid de fier cu clorură ferică sau HCl, primul peptizator poate da

---

1) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 175, 177, 227, Leipzig 1925.
2) T. Svedberg, Chimia coloizilor (trad.) 13 M. 1930.

prin reacție săruri bazice, solubile în apă, iar celălalt — clorură ferică. Trebue reținut însă că această cantitate de peptizator necesară procesului de peptizare este mult mai mică decât cea necesară pentru reacția chimică respectivă. Astfel, în exemplul citat, pentru peptizarea $Fe(OH)_3$ cu acid clorhidric trebue numai 1/100 sau 1/1000 din cantitatea necesară pentru disolvarea precipitatului sub formă de $FeCl_3$.

La peptizare nu se observă raporturi stochiometrice între cantitatea de peptizator și cantitatea de sol peptizat.

Asupra peptizării are influență nu numai ionul, care comunică sarcina sa particulei, ci și ionul opus, ceeace a fost observat de Wo. Ostwald [1]) la peptizarea hidroxidului de aluminiu cu diferiți acizi. Tabela 54 arată că procentul de precipitat de $Al(OH)_3$ luat, se peptizează cu acizi anorganici, care au o concentrație aproape identică de ioni de hidrogen.

Tabela 54

Peptizarea hidroxidului de aluminiu cu acizi
(Concentrația acizilor 0,004N)

Acidul	pH	Cantitatea de $Al(OH)_3$ peptizat	
		în procente	în milimoli
HCl	2,77	17,99	1,80
HBr	2,71	4,65	0,47
HI	2,70	4,16	0,42
HNO_3	2,74	4,40	0,34

Acizi ca acidul fosforic și sulfuric nu au acțiune peptizantă; mai mult decât atât, este suficient de a adăuga solurilor de hidroxizi o cantitate foarte mică din acești acizi, pentru a produce coagularea. Aceasta denotă că la acest fenomen au loc și reacții chimice.

Lucrările lui Dumanschi și Simonova [2]) au arătat că la peptizarea precipitatului de $Fe(OH)_3$ cu ajutorul $FeCl_3$, adăugarea unor mari cantități de sulfat alcalin nu numai că nu împiedica peptizarea, ci dimpotrivă, o ușura, în timp ce cantitățile mici de sulfat adăugat, opresc complect peptizarea.

1) Wo. Ostwald, K. Z. 43, 276 (1927).
2) A. Dumanschi si V. M. Simonova. J. O. H. 1 1229 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

De cantitatea peptizatorului adăugat depinde dispersiunea particulelor şi anume: la cantităţi mici se formează particule de ordin superior, iar la cantităţi mari — particule primare; când cantitatea de peptizator devine considerabilă, pot începe reacţii chimice.

Procesul peptizării particulelor de structură cristalină cu electroliţi se explică foarte bine pe baza consideraţiilor lui Fajans asupra adsorbţiei. De ex. peptizarea precipitatelor halogenurilor insolubile de argint se efectuează uşor cu concentraţii mici de sare solubilă de argint ($AgNO_3$) sau de halogenură alcalină (KCl, KBr). Aici, în cazul unui exces de ion Ag^+ în soluţie, se obţine un sol electropozitiv, iar în cazul unui exces de ion de halogen, se obţine un sol electronegativ. Reprezentând particula coloidală prin formula înscrisă în dreptunghi, se poate exprima peptizarea sării halogenate de Ag prin schema următoare:

$$\boxed{AgCl} + Ag^+ + NO_3^- \rightarrow \boxed{AgCl}\, Ag^+ + NO_3^-,$$

din care se vede că din particulele electric neutre ale precipitatului de clorură de argint se obţin miceli încărcaţi pozitiv. In cazul unui exces de ioni de Cl se obţine un sol electronegativ şi anume:

$$\boxed{AgCl} + K^+ + Cl^- \rightarrow \boxed{AgCl}\, Cl^- + K^+,$$

In acest din urmă caz s'au obţinut miceli electronegativi de clorură de argint. In mod analog se pot prepara hidrosoluri pozitive şi negative de AgBr şi AgI. Peptizarea precipitatului de hidroxid de fier cu clorură ferică poate fi explicată prin aceeaşi schemă. Particulele de hidrat feric constă din cristale foarte mărunte, în a căror reţea cristalină se găsesc atomi de fier. Din soluţia peptizatorului pot pleca, pentru complectarea cristalelor, numai ioni pozitivi Fe^{+++} care, adsorbindu-se (la cristalizare), dau un micel electropozitiv:

$$\boxed{FeO.CH} + Fe^{+++} + 3Cl^- \rightarrow \boxed{FeO.OH}\, Fe^{+++} + 3Cl^-.$$

Acest caz de peptizare este în legătură cu o reacţie chimică. Moleculele superficiale ale hidroxidului de fer reacţionează cu

$FeCl_3$, formând la suprafață săruri bazice, care, disociindu-se electrolitic, transmit micelului o sarcină electrică:

$$\boxed{FeO.OH}\,FeO(OH) + FeCl_3 \rightarrow \boxed{FeO(OH)}\,FeO.OFeCl_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \boxed{FeO.(OH)}\,FeO.OFe^{++} + 2Cl^-.$$

In mod analog poate fi explicată și peptizarea altor hidrați ai metalelor grele. Solul de hidroxid a fost cercetat foarte amănunțit încă de pe timpul lui Graham și acestui sol îi este consacrată o vastă literatură.

Din această literatură fac parte lucrările lui Duclaux [1]), Malfitano [2]), Pauli [3]) ș.a. Din exemplele citate se vedere că stratul superficial de molecule trimite ioni, conferind astfel o sarcină electrică micelului. Un astfel de strat, care se deosebește din punct de vedere chimic de nucleul interior al micelilor diferitelor săruri, poartă numele de complex ionogen (Pauli) și poate fi reprezentat sub formă de ion complex, legat solidar de suprafața particulei. De ex., pentru cazul solurilor de AgCl avem un ion complex $(AgClAg)^+$ legat de suprafață, și anionul lui, în echilibru cu el, care trece în stratul ionic difuz și în mediul intermicelar. Complexul ionogen $[AgClAg]^+ . Cl^-$ determină sarcina electrică pozitivă a hidrosolului de AgCl. In mod analog, complexul ionogen $[AgCl.Cl]^-K^+$ determină sarcina negativă a hidrosolului de AgCl, obținut în prezența unui exces de KCl. In locul ionilor Cl^- și Ag^+ pot fi ioni isomorfi. Aceleași complexe ionogene se formează și pe particulele altor halogenuri de argint. Solul electronegativ de As_2S_3 are un complex de compoziția $[As_2S_3.HAs_2S_4]^-H^+$ Pentru peptizarea și obținerea hidrosolului nu este necesar ca toate punctele suprafeței să adsoarbă ionii respectivi ai peptizatorului. Fajans și Frankenberger [4]) au găsit că pentru prepararea solului de AgBr este suficient ca 1/4 până la 1/10 parte din suprafață să adsoarbă ionii Br^-.

Argila puternic dispersă, peptizându-se cu soluții slabe alcaline, dă o turbureală stabilă. In acest caz, ionul hidroxil, ad-

---

1) J. Duclaux, C. r. 140, 1468, 1544 (1905); K. Z. 3, 126 (1908); J. chim. phys. 5, 29 (1907).

2) G. Malfitano, C. r. 139 1221 (1904).

3). W. Pauli, E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, 1929.

4) K. Fajans u. W. Frankenberger, Z. phys. ch. 105, 255, (1923).

Scanned with OKEN Scanner

sorbindu-se, comunică particulelor argilei o sarcină negativă. Globulinele insolubile în apă se peptizează cu soluții de săruri alcaline. Aici sunt date numai câteva exemple de peptizare la adsorbția electroliților; în practică se întâlnesc multe asemenea exemple. Toate explică formarea potențialului ζ la adsorbția ionilor pe particulă.

3) Peptizarea, la spălarea precipitatelor este foarte asemănătoare cu cea precedentă și se explică prin aceleași fenomene.

In chimia analitică se cunoaște un șir de exemple, când, la spălare, precipitatul trece prin filtru. Deobicei, precipitatul se obține în prezența unui mare exces de electroliți, și în consecință este imposibilă formarea unui important strat ionic difuz și potențialul ζ este mic. La spălare se produce o diluare puternică a soluției de electrolit, iar când concentrația va deveni într'atât de mică încât să se poată forma o considerabilă sferă ionică difuză, se va produce peptizarea cu formarea hidrosolului. Acest fenomen de peptizare se observă bine la spălarea precipitatului de AgCl ob inut prin reacția $AgNO_3+NaCl$.

Următoarea experiență ilustrează o asemenea peptizare: un precipitat proaspăt obținut și spălat de sulfură de cadmiu se suspendă în apă și prin suspensia obținută se trece hidrogen sulfurat. Treptat, se produce peptizarea și se obțin soluri galbene de CdS.

Un alt tip de peptizare la spălare este prepararea hidrosolului de pentaoxid de vanadiu, conform reacției:

$$2NH_4.\ VO_3 + 2HCl = V_2O_5 + 2NH_4Cl + H_2O$$

și la spălarea ulterioară pe filtru a precipitatului roșu format. După ce se spală cea mai mare parte de NH_4Cl, V_2O_5 va începe să se disolve. In acest caz, particulele de V_2O_5 reacționează la suprafață cu apa, dau acid vanadic, care rămâne adsorbit la suprafață, și formează un strat ionogen, compus din acidul $(V_2O_5)n.HVO_3$. Disociația acestui acid conferă micelului o sarcină negativă [1]).

Ca exemplu de peptizare cu substanțe tensio-active, bazată pe fenomenul de adsorbție pură, se poate cita cazul peptizării cărbunelui animal cu acizi organici (acidul picric) sau cu sărurile acizilor, de ex. oleatul sau stearatul de natriu.

---

1) A. Dumanschi, J. R.F.H.O. 54, 803 (1923).

Caolina se peptizează cu acizi humici, oxidul de fier cu oleat de sodiu și oxidul de aluminiu cu alizarină [1]).

Aceste cazuri de peptizare au fost cercetate în capitolele despre emulsii și suspensii.

Mulți coloizi liofili sunt peptizatori buni, acțiunea lor peptizantă explicându-se prin formarea unui înveliș liofil în jurul particulei disperse.

Inafară de cazurile de disolvări coloidale cercetate, se cunoaște și cazul peptizării prin **autodisolvarea substanței coloidale.** Această formă de peptizare se observă la disolvarea sistemelor polidisperse, care au fracțiuni cu grade de dispersiune moleculare și coloidale. Fracțiunea moleculară, ușor solubilă, adsorbindu-se la suprafața celei dispersate coloidal, o peptizează și o trece în soluție. Avem un asemenea caz de peptizare la disolvarea agarului, a gelatinei (Lipatov) în apă, a cauciucului și a derivaților celulozei în solvenți organici.

In exemplele arătate, peptizatorul era o oarecare substanță chimică definită. Se cunosc însă cazuri, când, pentru peptizare, sunt necesare două substanțe, fiecare în parte nefiind peptizatori; în acest caz, peptizarea se numește **complexă.** De ex., hidroxidul de fier nu se peptizează, sau se peptizează foarte puțin numai cu zahăr sau numai cu alcaline, în timp ce amestecul de zahăr cu o substanță alcalină este un peptizator foarte bun, iar solurile obținute se încarcă negativ.

După cum au arătat numeroasele experiențe făcute de autor și elevii lui [2]), un fenomen analog de peptizare se observă și la alți hidroxizi ai metalelor grele.

Inafară de zahăr se pot lua și alți compuși oxigenați: alcooli poliatomici, diverse zaharuri, oxiacizi. Este foarte lesne a se studia toate aceste cazuri de peptizare, folosind diagrama triunghiulară (pag. 318).

3. REGULA PRECIPITATULUI

Hardy [3]) și Mellanby [4]) (1905) au arătat că solubilitatea globulinei la peptizarea cu electroliți, la o concentrație și cantitate constantă de peptizator, depinde de cantitatea de precipitat luat

---

1) A. Buzagh, K. Z. 43, 220 (1923).

2) A. Dumanschi și V. M. Simonova, J.R.F.H.O. 52, 769 (1930); J. O. H. 1, 209 (1931); A. Dumanschi și L. Crapivina, J.R.F.H.O. 62, 1713 (1931); A. Dumanschi și B. Pucicovschi, J.R.F.H.O. 62, 2249 (1930) ș. a.

3) W. B. Hardy Britt. J. Physiol. 33, 251 (1905).

4) J. Mellanby, Britt. J. Phisiol. 33, 358, (1905).

(o oarecare cantitate de precipitat nu se disolvă), ceeace nu se observă la o solubilizare obișnuită: concentrația unei soluții saturate depinde de temperatură, iar nu de cantitatea de substanță care se disolvă. Actualmente se atribue o mare importanță acestei dependențe[1]). Wo. Ostwald[2]) și Buzagh[3]) au stabilit o relație între cantitatea de precipitat luat pentru peptizare și cantitatea de substanță ce a trecut sub formă de sol (la o cantitate constantă de peptizator) și au denumit această relație **regula precipitatului.** Această regulă constă din următoarele: 1) solubilizarea coloidală la peptizare depinde de cantitatea de precipitat ce se solubilizează, 2) la mărirea cantității de precipitat, solubilitatea întâi crește, atingând un maxim, iar apoi scade la zero.

Compoziția și proprietățile solurilor obținute la diverse raporturi între precipitatul luat și peptizator nu sunt aceleași; cu cât este mai mult precipitat, cu atât solul e mai puțin dispers.

O consecință a regulii precipitatului este coagularea solului din cauza adăugării unui exces de precipitat, din care, prin peptizare, s'a obținut solul. Astfel, solul de hidroxid de aluminiu poate fi coagulat printr'un exces de hidroxid de aluminiu sau alt hidrat analog.

Dacă vom lua cantități egale de precipitat și le vom peptiza cu diferite cantități de peptizator, păstrând tot timpul constant volumul soluției, adică variind concentrația *c*, atunci, la cantități mici de peptizator, se va produce numai o adsorbție a acesteia fără ca precipitatul să se disolve (nu se formează sol); la o mă-

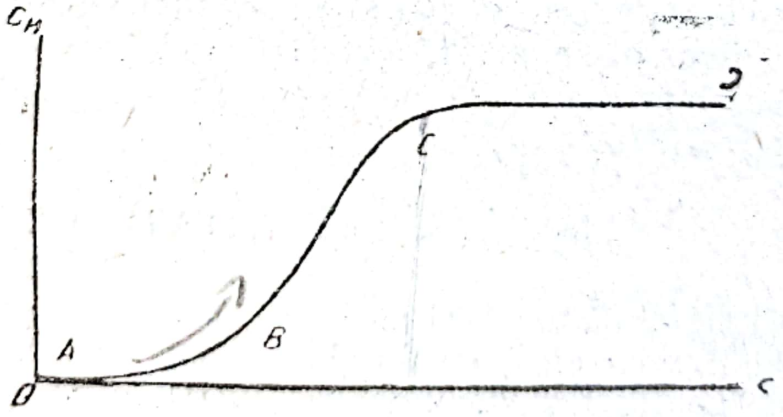


Fig. 114.

1) S. P. L. Sörensen, J. Ann Ch. Soc. 47, 457 (1925).
2) Wo. Ostwald, K. Z. 41, 163 (1927); 43, 227, 249 (1927)
3) A. Buzagh, K. Z. 43, 215 (1927).

rire ulterioară a cantității de peptizator, se observă o mărire treptată a solubilității. La o cantitate și mai mare, solubilitatea crește repede, atinge limita și mai departe nu mai depinde de concentrația peptizatorului. Această relație se ilustrează bine prin curba OD (fig. 114). Partea inițială a curbei OA corespunde stadiului adsorbției peptizatorului; aici nu are loc solubilizarea, $c_k = 0$. Partea AB a curbei corespunde începutului peptizării — se obține un sol turbure cu particule puțin disperse (s'a atins potențialul critic). Partea BC a curbei corespunde peptizării cu obținerea solurilor, în special cu particule primare, din care a fost compus precipitatul luat. In sfârșit, partea CD a curbei corespunde situației în care procesul de peptizare s'a terminat, iar structura particulelor nu mai depinde de cantitatea de peptizator (particule primare). La cantități mari de peptizator se poate produce o reacție chimică între peptizator și substanța coloidală, iar corpul astfel obținut formează o soluție moleculară obișnuită. Deaceea schema stadiilor prin care trece substanța ce se peptizează are următorul aspect:

Precipitat cu particule aproape complect lipsite de sarcină electrică; potențialul ζ se apropie de zero.

Precipitatul adsoarbe peptizatorul ; potențialul ζ a crescut.

Precipitalul inițial a adsorbit peptizatorul; potențialul a atins valoarea critică;

începutul peptizării.

Sol polidispers

Sol cu particule primare.

Reacție chimică cu formarea unei soluții.

Soluție obișnuită a produselor de reacție.

In această schemă se arată că starea finală a sistemului este o soluție adevărată, dar nu trebue să se creadă că orice peptizator poate da o reacție chimică cu precipitatul și să formeze corpuri într'adevăr solubile.

4. VITEZA DE PEPTIZARE

Peptizarea se produce cu o viteză anumită, care însă nu este constantă în tot timpul procesului.

Inceputul studierii cantitative a cineticei reacției de peptizare datează din anii 1920-1923 [1]). Să citâm exemplul peptizării

1) Wo. Ostwald u. U. Schmidt, K. Z. 43, 276 (1927).

Al_2O_3 în soluţii de acid clorhidric de diferite concentraţii (fig. 115) 0,01N HCl — curba 1 ; 0,05N HCl— curba 2 ; 0,04N HCl — curba 3. Relaţia între cantitatea de substanţa peptizată (în %) şi timpul de peptizare τ la cantităţi mari de peptizator are caracterul unei curbe care creşte repede, amintind curba care exprimă cinetica reacţiilor de ordinul I. La concentraţii mici de peptizator curbele 2 şi 3 au o formă de S, amintind curbele care reprezintă mersul unei reacţii autocatalitice de ordinul I. Punctul de inflexiune a curbei se deplasează cu atât mai departe de originea coordonatelor, cu cât mai mică este cantitatea de peptizator. Cercetările au fost efectuate asupra precipitatelor proaspăt obţinute de hidraţi ai metalelor grele.

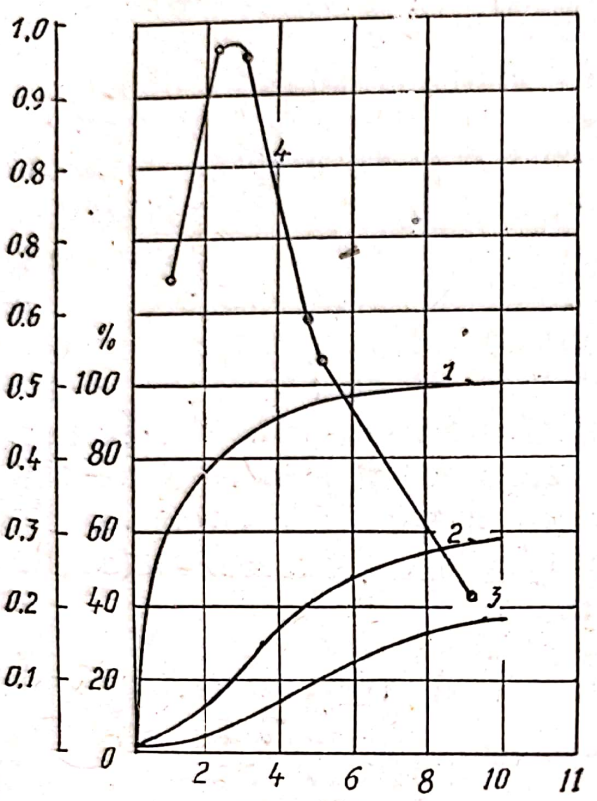


Fig. 115.

Buzágh [1]) dă o expresie matematică a vitezei.

$$\frac{dx}{d\tau} = (k + k'x)\ (x_\infty - x), \qquad (129)$$

unde x este cantitatea de substanţă peptizată după timpul τ ; x_∞ cantitatea limită de substanţă, care se poate peptiza, corespunzătoare timpului $\tau \to \infty$; k, k' — constante care depind de cantitatea de precipitat şi de concentraţia peptizatorului.

Ecuaţia (129) corespunde curbelor 2 şi 3 în formă de S, (fig. 115). Variaţia vitezei de peptizare trece cu timpul printr'un maxim, după cum se vede pe curba 4, corespunzătoare curbei 3. Curbele 2 şi 3 şi ecuaţia (129) arată că în acest caz procesul decurge analog unei reacţii chimice autocatalitice de ordinul I. Experienţa arată că aceasta are loc în acele cazuri când peptizarea este legată de o îmbibare prealabilă a precipitatului. Când

1) A. Buzagh, K. Z. 44, 156 (1928); 78, 284 (1937).

imbibarea este mică, sau când concentrația peptizatorului este mare, adică $k > k' x$, atunci ecuația (129) ia forma.

$$\frac{dx}{d\tau} = k(x_\infty - x);$$

integrând-o, obținem :

$$k = \frac{1}{\tau} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x}$$

In acest caz, viteza $\frac{dx}{d\tau}$ scade repede cu timpul.

Inafară de concentrația peptizatorului, asupra peptizării mai influențează și proprietățile chimice ale precipitatului și peptizatorului, cât și starea precipitatului — dispersiunea și un grad de cristalizare mai mare sau mai mic. Deaceea, metoda de obținere a precipitatului influențează asupra capacității lui de peptizare.

Asupra peptizării are o mare importanță și amestecarea minuțioasă a precipitatului cu peptizatorul, ceeace contribue în primul rând la o mai bună pătrundere a peptizatorului spre micelii precipitatului, iar, în al doilea rând, contribue la desprinderea micelilor din ghemuri și trecerea lor în stare de soluție.

Influența ultrasunetului [1]) accelerează simțitor peptizarea.

Temperatura arată o influență variabilă asupra vitezei de peptizare, totuși deobicei, viteza de peptizare crește cu temperatura [2]).

5. ANALIZA FIZICO-CHIMICĂ A PEPTIZĂRII

După cum s'a mai menționat, particularitatea caracteristică a solurilor constă în aceea că ele sunt sisteme cu trei componenți. Ele se compun din trei elemente: fază dispersă, mediu de dispersiune și stabilizator (peptizator sau emulgator). Deaceea, studiul complect al sistemelor coloidale trebue să se facă după regulile analizei fizico-chimice a unui sistem cu trei componenți. Folosind această metodă și aplicând diagramele respective este ușor de studiat fenomenul peptizării. Prin studiul echilibrului

1) N. Sate u. S. Watanabe, K. Z. 50 (1935); 78, 277 (1937).
2) J. Lisiecki, Roczn. chm., 12, 815 (1932); Wo. Ostwald u. W. Gramm, K. Z. 62, 180, 324; 63, 93 (1933).

sistemelor chimice complexe s'a creat așa numita analiză fizico-chimică, care se aplică actualmente pe scară mare în chimia teoretică și practică. Dăm expunerea acestei metode după academicianul Curnacov [1]).

Problema fundamentală a analizei fizico-chimice este cercetarea cantitativă a însușirilor la variația consecutivă a compoziției unui sistem în echilibru al cărei rezultat este construirea grafică a diagramei „compoziție-însușire".

Astfel apare o metodă geometrică de cercetare a transformărilor chimice. Obținem un model geometric exact al acelei funcțiuni, care trebue să reprezinte relația între factorii fizici și chimici, care determină starea sistemului.

La studiul sistemelor coloidale, analiza fizico-chimică nu se aplica aproape deloc în acel sens larg care se observă în alte domenii ale chimiei. Existau numai unele slabe încercări de aplicare în anumite cazuri particulare. De exemplu, Wo. Ostwald [2]) a studiat fenomenul de stratificare în sistemele coloidale, folosindu-se de metoda triunghiului lui Gibbs; apoi, de aceeași metodă s'a folosit McBain [3]) la cercetarea săpunurilor și, în sfârșit, în ultimul timp, Mardles [4]) a aplicat triunghiul lui Gibbs la studiul solubilității derivaților celulozei în solvenți micști.

In laboratorul autorului [5]), analiza fizico-chimică a fost aplicată în mod sistematic la studiul a numeroase probleme din chimia coloidală.

Ca sistem de coordonate pentru construcția diagramei, s'a luat un triunghi echilateral. Vârfurile triunghiului reprezintă componenții puri, oricare din punctele de pe laturile triunghiului reprezintă un sistem de două componente, iar punctele din interiorul triunghiului — un sistem de trei componente A, B și C (fig. 116).

Să luăm un punct oarecare O din interiorul triunghiului și să ducem din el perpendicularele h_a, h_b și h_c pe laturi. Pe baza proprietății geometrice a triunghiului echilateral, suma perpendicularelor duse din orice punct este o valoare constantă, egală cu înălțimea triunghiului, adică:

---

1) N. Curnacov, Introducere în analiza fizico-chimică, L. 1925.
2) Wo. Ostwald, K. Z. 43, 131 (1927).
3) J. W. McBain, Colloid Chemistry J. Alexander, 1, 137 (1926).
4) E. W. Mardles, K. Z. 49, 11 (1929).
5) A. Dumanschi, J. R. F. H. O. 62, 1643 (1930); Usp. chim. 1290 (1932); Comunicări la institutul național de cercetări pt. chimia coloizilor, Voronej, Nr. 1, 5 (1934).

$$h_a + h_b + h = H.$$

Pe baza aceasta, compoziția cantitativă a sistemului, reprezentat prin punctul O, va fi egală cu suma înălțimilor $h_a + h_b + h_c$ adică compoziția sistemului va consta din cantitatea h_a de substanță A, h_b de substanță B și h_c de substanță C. Diagrama se construește în modul următor: din vârful B se duce o perpendiculară care se împarte în câteva părți egale (10 sau 100). Prin punctele obținute se duc drepte paralele cu laturile. Se obține o serie de puncte de intersecție a acestor drepte, corespunzătoare compoziției sistemului reprezentat de acest punct.

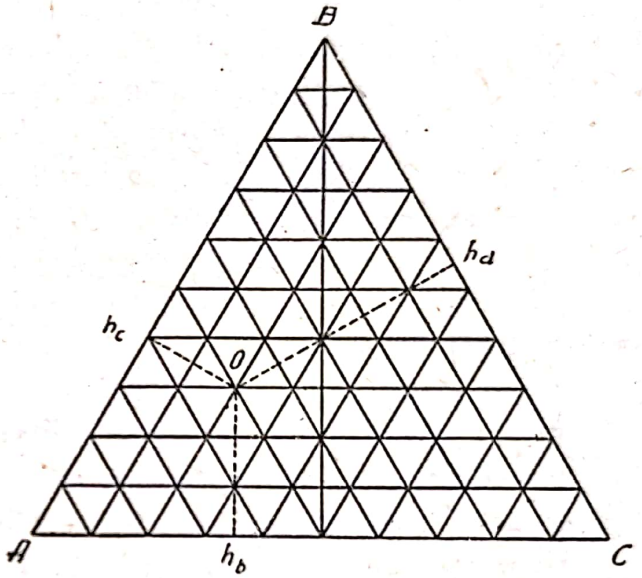


Fig. 116.

Acum se cercetează din punct de vedere cantitativ o proprietate oarecare a sistemului a cărui compoziție este reprezentată prin punctele triunghiului; de exemplu, se determină solubilitatea substanței obținute și această valoare se înseamnă în punctul respectiv. Punctele de egală solubilitate se unesc prin drepte și se obține diagrama solubilității sistemului de trei componente. Proprietatea exprimată cantitativ se poate lua și pe perpendicularele duse din puncte și duce prin vârfurile perpendicularelor un plan — se va obține o diagramă spațială: solubilitate — compoziție. Experiența se conduce în modul următor: se iau trei componenți și se amestecă întotdeauna în așa fel încât suma în greutate, socotită în grame, moli sau volum să fie întotdeuna o mărime constantă, iar raportul A: B: C să corespundă compoziției punctelor triunghiului.

Această metodă ne dă, pentru sistemele coloidale, într'un mod foarte sugestiv, un tablou complect al însușirilor sistemului pentru toate raporturile cantitative ale substanțelor. Prin această metodă se poate studia, de exemplu, fenomenul emulsionării, peptizării ș. a.

Trebue însă avut în vedere, că în timp ce în sistemele cristaline se studiază prin această metodă sisteme care sunt deja în echilibru, în sistemele coloidale, unde există fenomenul de

îmbătrânire, diagramele obținute caracterizează un moment determinat din viața sistemului.

Studiind variația proprietăților cu timpul și introducând-o în triunghi vom obține o imagine completă a transformărilor care se produc în sistemul coloidal pe toată durata vieții lui. Trebue reținut că aplicarea legii fazelor la sistemele coloidale întâmpină dificultăți. Soluțiile coloidale, spre deosebire de cele adevărate, sunt sisteme polifazice.

La cercetarea fenomenului de **peptizare** trebue studiată influența a trei componenți: a peptizatorului, a substanței și a mediului. Pentru aceasta se pregătește din timp o suspensie a substanței în apă (de concentrație pe cât posibil de mare) și soluția de peptizator. Apoi se desenează sistemul de coordonate. Alegând pentru amestec un volum cât mai comod — 10 sau 100 cm.^{3} — se fac amestecuri pentru toate punctele diagramei, ținând seama mereu că volumele amestecurilor trebue să satisfacă întotdeauna condiția:

V=V peptizator + V suspensie + V mediu.

Astfel, vârful A va reprezenta substanța, vârful B, mediul și C, peptizatorul. Pe dreptele paralele cu AC se vor afla punctele amestecului cu o cantitate constantă de mediu, de ex. de apă. Pe dreptele paralele cu BC se vor găsi punctele amestecurilor cu o cantitate constantă de substanță, iar pe paralelele la AB — punctele amestecurilor cu o cantitate constantă de peptizator.

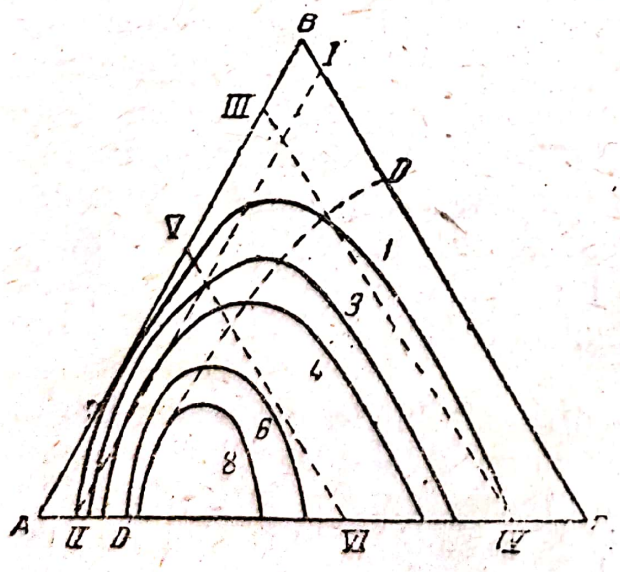


Fig. 117.

In fig. 117 este reprezentată diagrama peptizării hidroxidului de fer[1]) cu $FeCl_3$. Pe diagramă s'a luat cantitatea de Fe_2O_3 peptizat (grame în 100 cm^3). Liniile continue reprezintă linii de egală concentrație a solului, isopepte, corespunzătoare solubilității 1,0; 3,0: 4,0; 6,0; 8,0; grame substanță în 100 m^3. Aceste isopepte sunt notate în fig. 117 cu cifre corespunzătoare indicilor de

1) A. Dumanschi și V. Simonova, J. O. H. 1 2,09 (1931); K. Z. 60, 39 (1932)..

solubilitate (1, 3, 4, 6, 8). Linia punctată DD delimitează domeniul peptizării totale. Suprafața DABD reprezintă domeniul de peptizare în prezența precipitatului. Din partea inferioară a diagramei se vede că, în acest caz, la o cantitate mare de precipitat, peptizarea scade în apropierea lui A și scade deasemenea și la diluarea peptizatorului în apropierea vârfului B.

Regula precipitatului (a lui Buzagh-Ostwa'd) se deduce ușor din diagramă dacă se cercetează solubilitatea în lungul dreptelor paralele cu BA, de ex. după dreapta I-II, adică o cantitate variabilă de precipitat și o cantitate constantă de peptizator; din diagramă se vede că pornind dela punctul I spre punctul II (cantitatea de precipitat de Fe_2O_3 crește) trecem printr'o peptizare crescândă, intersectăm isopeptele 1, 3, 4, ajungem în domeniul

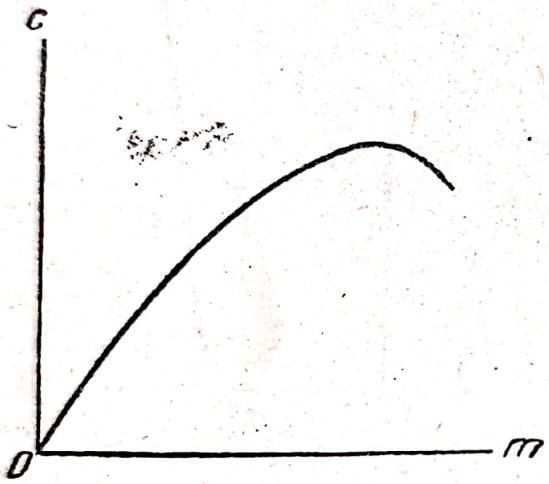


Fig. 118.

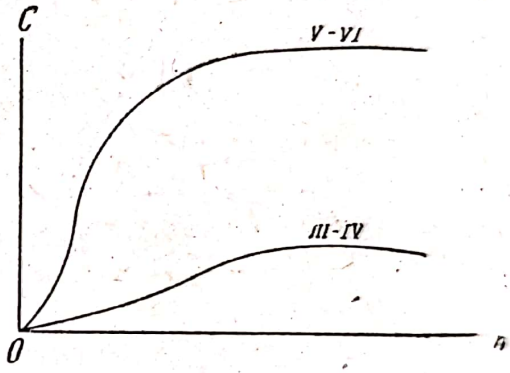


Fig. 119.

solubilității maxime și apoi, la creșterea ulterioară a cantității de precipitat, solubilitatea scade în direcția punctului II. Aceasta se vede bine pe fig. 118, unde pe axa absciselor s'a luat cantitatea m de precipitat de Fe_2O_3, iar pe axa ordonatelor, solubilitatea lui c.

Pentru a studia solubilizarea la peptizare în funcție de variația cantității de peptizator, să luăm intersecțiile triunghiului după dreptele cantităților constante de Fe_2O_3, adică după dreptele paralele cu latura BC, de ex. III-IV sau V-VI (fig. 117). Solubilitatea crește la început încet, apoi repede și ajunge la o valoare constantă la peptizarea totală. Curbele III-IV și V-VI, arătate în fig. 119, dau o imagine a acestei variații (pe axa absciselor s'a luat cantitatea *n* de peptizator).

Pentru a studia influența prezenței unui electrolit străin, ca mediu, se ia în locul apei pure o soluție de sare. Fig. 120 repre-

zintă diagrama pentru cazul peptizării aceleiași cantități de Fe_2O_3 în prezența LiCl, ca și în experiența de peptizare numai cu clorură ferică. In acest caz peptizarea decurge mai greu — isopeptele coboară înspre baza AC a triunghiului, iar în apropierea vârfului, unde cantitatea de sare este maximă, nu se observă deloc peptizare, ci se produce numai adsorbția $FeCl_3$ — **isopeptele sunt negative;** aceasta se vede bine pe fig. 121, dacă ne deplasăm pe dreptele paralele cu BC de cantitate constantă de precipitat (vezi fig. 120). In acest caz, la cantități mici de peptizator, curba de absorbție trece sub axa absciselor; LiCl este un anti-

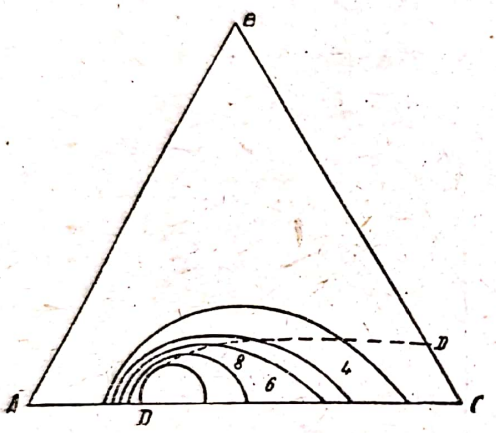


Fig. 120.

Fig. 121.

peptizator.

Dacă luăm în locul clorurii de litiu, KCl și Na Cl, atunci după acțiunea peptizantă, primul loc îl ocupă LiCl, mult mai slab acționează KCl, iar NaCl nu arată aproape nicio acțiune, adică se obține seria:

$$Li^+ > K^+ > Na^+.$$

Comparând acțiunea ionilor bivalenți ai metalelor alcaline pământoase sub formă de cloruri, obținem seria:

$$Mg^{++} > Ca^{++} > Sr^{++} > Ba^{++}$$

Acțiunea anionilor monovalenți (Cl^- și Br^-) este aproape imperceptibilă. Acțiunea ionului SO_4^{--} este foarte energică; cantitatea mică de ion SO_4^{--} oprește complect peptizarea precipitatului Fe_2O_3.

Diagramele de peptizare obținute dau o imagine complectă

a fenomenului cercetat. In diagramă se exprimă acest proces la toate combinațiile posibile ale componentelor. Având o astfel de diagramă, se poate rezolva o parte din probleme, de ex., după cum am văzut, regula lui Buzagh-Ostwald se deduce ușor din diagrama lui Dumanschi.

Rezultatele cantitative obținute prin studiul diagramei triunghiulare de peptizare, au făcut să se pună problema antipeptizatorului — o substanță care inhibează peptizarea. Problema reglării peptizării are o mare importanță în tehnică atunci când, la alcalinizarea unui cristaloid într'un sistem complex, are loc simultan procesul de peptizare care trebue oprit. De exemplu, în procesul fierberii sucului de zahăr, la extragerea zahărului prin difuziune trebue împiedicată peptizarea pectinei și a altor substanțe.

Inafară de peptizarea hidroxidului de fer, au fost studiate peptizarea albuminelor[1]) și amidonului[2]).

O diagramă analoagă se aplică deasemenea și la studiul procesului formării emulsiilor. In acest caz, vârful A al triunghiului reprezintă substanța ce se emulsionează, B — mediul și C — emulgătorul. Se obține o diagramă cu isopepte dispuse în aceeași ordine.

6. SOLURILE CA ELECTROLIȚI

Punctele de vedere expuse asupra structurii micelului, permit să se considere solurile ca fiind asemănătoare unor soluții de electroliți. Diferența (foarte mare) între aceste două sisteme constă în aceea că electrolitul este un compus chimic definit, pe când micelii sunt sisteme complexe, ale căror compoziție și însușiri depind de compoziția lichidului intermicelar; în acesta se găsesc întotdeauna niște electroliți, care pot fi foarte greu îndepărtați din sol fără a i se distruge stabilitatea.

Intrebuințarea membranelor coloidale (Duclaux, Dumanschi, 1905—1907), iar mai târziu a ultrafiltrelor (Bechhold, 1907) a permis o separare a mediului intermicelar, măsurarea conductibilității lui electrice K_1 și, cunoscându-se conductibilitatea electrică — K a solului înainte de filtrare, s'a putut determina conductibilitatea K_2 a solului însuși:

$$K = K_1 + K_2.$$

---

1) A. Dumanschi, E. Antonovici și M. Silaeva, J. H. O. 2, 297 (1932); A. Dumanschi și T. Tiajelova, J. O. H. 4, 951 (1934); O. Golosova, Koll. J. 2, 507 (1936).

2) A. G. Culman și O. Golosova, Koll. J. 2, 501 (1936).

Comparând datele conforme conductibilității electrice cu determinările crioscopice ale solului și ale spațiului lui intermicelar [1]) s'a obținut imaginea noțiunii de „greutate echivalentă" a micelului, adică s'a arătat că în echilibru cu micelul se află un mare număr de ioni (ioni contrari).

Aplicarea determinării concentrației ionilor în soluri și a titrării electrometrice, au permis determinarea destul de precisă a caracterului complexului ionogen și a numărului de ioni care se găsesc, atât liberi în mediul de dispersiune, cât și în echilibru cu micelul (Pauli [2]) Rabinovici, Carghin, Pasanschi, Kruyt). Pe această bază s'au construit formulele micelilor, indicate de noi mai sus.

Aceste formule arată că particula coloidală poate avea caracterul unui anion sau cation; micelii pot fi considerați ca o sare, un acid sau o bază, care, în soluție, se disociază în ioni.

Micelii electroliți pot reacționa analog ionilor, care reacționând între ei, pot da compuși insolubili.

Fenomenul coagulării va corespunde astfel obținerii unor compuși insolubili, iar înlocuirea ionilor prin adsorbție va corespunde unei reacții de schimb de ioni, de ex.:

$$2[(Fe_2O_3)_n\, Fe(OH)_2]^+ + 2Cl^- + 2K^+ + SO_4^{--} =$$
$$= [(Fe_2O_3)_n : Fe(OH)_2]_2.SO_4 + 2Cl^- + 2K^+.$$

Vedem că aici se obține un micel insolubil de hidroxid de fer cu un complex ionogen nedisociat de sulfat de fer și schimbul de ioni Cl^- și SO_4^{--} prin adsorbție.

---

1) J. Duclaux, J. chim. phys. 7, 403 (1909); K. Z. 7, 73 (1910).
2) Wo. Pauli u. E. Valko, Elektrochemie der Kolloide, Wien, 1929.

XXIII. OBȚINEREA SISTEMELOR DISPERSE PRIN METODE CARE SUNT IN LEGĂTURĂ CU VARIAȚIA GRADULUI DE DISPERSIUNE

I. METODA DISPERSĂRII

Metoda dispersării presupune o mărunțire a substanței, ceeace se efectuează prin cheltuirea unei energii oarecare. Este necesar de a cheltui energie, pentru a învinge forțele de atracție între moleculele corpului solid sau lichid (vom denumi forțele de atracție între moleculele din interiorul corpului — **coeziune**) și pentru a rupe stratul superficial. Când avem de a face cu o bucată mare dintr'un corp, trebue învinse în primul rând forțele de coeziune și numai o foarte mică parte din energie se cheltuește pentru distrugerea stratului superficial, adică pentru învingerea energiei superficiale. Când însă mărunțirea atinge un mare grad de dispersiune, atunci travaliul cheltuit pentru învingerea forțelor tensiunii superficiale devine considerabil și procesul de mărunțire trebue condus într'un mod întrucâtva diferit, luându-se în considerație că trebue micșorată influența forțelor superficiale. Aceasta se poate efectua prin introducerea de substanțe tensioactive care micșorează rezistența stratului superficial. Teoria acestei probleme a fost expusă mai sus.

După ce s'a obținut un sistem mărunțit, acesta trebue **stabilizat**. Aceasta se poate realiza prin introducerea unei serii de substanțe care împiedică contopirea particulelor disperse obținute. Pelicula rezistentă de adsorbție care s'a format în jurul particulelor, cât și potențialul ζ pe care l-a căpătat particula, împiedică contopirea.

S'ar părea că cea mai simplă metodă de dispersare ar trebui să fie simpla sfărâmare mecanică; totuși, numeroase experiențe au arătat că prin măcinarea uscată nu se poate obține un praf ale cărui particule să fie mai mici decât 50—5 μ. Adăugarea unui lichid sau a unei substanțe oarecare, care nu reacționează chimic cu substanța ce se dispersează, contribue în mare măsură

la procesul de dispersare, făcând posibilă obținerea particulelor de 5—0,1 μ.

Deaceea, tehnica măcinării folosește câteva metode: 1) măcinare pur mecanică, 2) măcinare mecanică cu adăugarea unei substanțe neutre (care să nu aibă acțiune chimică) și 3) măcinare mecanică cu adăugare de substanțe care au acțiune chimică evidentă.

Corpul măcinat capătă multe proprietăți noi și prețioase și deaceea măcinarea se aplică pentru cele mai variate scopuri practice. Din acest motiv sunt necesare metode de măcinare comode și ieftine. Capacitatea de acoperire a coloranților și plenitudinea nuanțelor lor depind, de exemplu, de gradul de măcinare. In industria textilă, este indispensabilă o măcinare fină a coloranților insolubili (indigoul).

Măcinarea fină este necesară în industria alimentară (cacao, ciocolată), la prepararea grafitului pentru unsori, la îmbogățirea minereurilor, etc.

Măcinarea mecanică se poate efectua în mojare și mori obișnuite și deasemenea în mori coloidale, special construite.

Prima moară coloidală a fost construită în anul 1920 de Plausson. Materialul de măcinat se introduce într'o asemenea moară împreună cu un lichid. Pentru a se evita o încălzire prea puternică se întrebuințează răcirea, căci experiența a arătat că temperatura nu trebue să treacă de 60°.

P. Weimarn [1]) a fost unul dintre primii care au cercetat condițiile de dispersare ale unui corp solid prin frecarea în mojar a unor oxizi insolubili, a unor sulfuri și cloruri în prezența zahărului și a altor compuși organici și a arătat că adăugarea de substanțe, care nu reacționează chimic, ușurează măcinarea în mare măsură.

Actualmente, este clară cauza datorită căreia măcinarea în prezența lichidelor și a soluțiilor de substanțe tensio-active, care udă corpul măcinat, decurge cu succes. Se produce o micșorare a durității, ceeace contribue la măcinare. Inafară de aceasta, conform cercetărilor lui Dereaghin [2]), lichidele menționate pătrund în microfisurile care se produc la măcinare, lărgindu-le și contribuind astfel la desfacerea particulelor mari, obținute prin măcinare, în particule mai mici.

Experiențe analoage de măcinare au fost efectuate în laboratorul lui Svedberg [3]) (prin frecarea sulfului cu ureea și disol-

---

1) P. Weimarn și Stein, Bul. S. P. B. Institutului de mine 4, 153 (1918).
2) B. Dereaghin și M. Cusacov, Isv. AN. U.R.S.S. OMEN 746 (1935).
3) N. Pihlblad, Z. phys. Ch. 81, 420 (1912).

varea ulterioară a amestecului în apă se obține o suspensie destul de stabilă de sulf). Printr'o metodă analoagă, s'a făcut măcinarea colorantului de anilină 2B, insolubil în apă. Măcinând indigoul și sepia cu lactoză, Neuberger [1]) a obținut suspensii stabile în apă, iar la măcinarea prafurilor de Ag, Au, Cu a obținut suspensii nestabile.

O măcinare foarte bună se produce la agitarea mecanică a prafurilor metalice în diferite lichide. Se obțin suspensii foarte concentrate. De exemplu, solul de plumb în alcool ajungea până la concentrații de 10% și avea o viscozitate mare [2]).

Calcitul în soluții apoase și toluenice de substanțe tensioactive (oleat de Na, roșu de alizarină în apă și acid oleic în toluen) se macină până la un grad mai înalt de dispersiune decât în solvent pur (N.Lubman). Cuarțul se obține mult mai ușor în formă de pulbere în soluții de zahăr și de $MgCl_2$ decât în apă pură.

Ca exemplu de aplicare a acțiunii chimice a lichidului la măcinare pot fi citate metodele de obținere a suspensiilor de SiO_2, WO_3 V_2O_5 și TiO_2 în apă, elaborate de Wegelin [3]). Acești oxizi reacționează într'o oarecare măsură cu apa, dând mici cantități de acid, care conferă stabilitate particulelor suspensiei, dându-le sarcină electrică. Nu s'a reușit să se obțină în aceleași condiții suspensii de CuO, PbO_2, ZnO, Fe_2O_3 și CaF_2.

Wedekind [4]) și Kuzel [5]) au întrebuințat substanțe care au o acțiune chimică netă asupra corpului ce se macină. Prin metoda lui Kuzel s'a preparat o masă plastică de metale, dispersată coloidal, din care s'au obținut prin presare prin orificii înguste fire subțiri pentru becuri electrice.

Procedeul obținerii preparatelor după Kuzel constă din următoarele. Metalul (W, Mg, Si, Zn, Ti) se pulverizează prin frecare, apoi se tratează consecutiv cu un acid și cu alcalii, spălându-se în apă între aceste două operații. Prin aceasta se produce, fără îndoială, o reacție chimică. Aceasta contribue la mărunțirea particulelor.

Din aceste metode fac parte și metodele de emulsionare în prezența unor emulgatori. Cercetările lui Nordlund [6]), referitoare la obținerea unei emulsii de mercur, au arătat că emulsionarea poate fi efectuată prin două procedee: 1) pulverizarea picăturilor

---

1) H. Neuberger, K. Z. 43, 65 (1927).
2) E. Andronikasvili și I. Tzabadze, Koll. J. A. 323 (1941).
3) G. Wegelin, K. Z. 14, 65 (1914).
4) E. Wedekind, Z. Electroch. 9, 630 (1903).
5) H. Kuzel, Ost. Pat. Kl. 126 No. A, 2573 (1906).
6) J. Nordlund, K. Z. 26, 121 (1920).

Scanned with OKEN Scanner

și 2) formarea mai întâi a unor pelicule, care apoi prin rupere, dau naștere la picături.

Pentru a obține o emulsie după primul procedeu, mercurul se lasă să iasă cu presiune dintr'un capilar subțire pe un perete lateral de sticlă, spărgându-se astfel picăturile.

Pentru a obține o emulsie după al doilea procedeu, Nordlund trecea o soluție apoasă de citrat de potasiu printr'un tub de sticlă, cufundat în mercur. Se formau bule, care aveau un înveliș de mercur. Bulele de mercur se spărgeau, dispersând puternic mercurul.

In primul caz, emulsionarea se producea mai greu decât în al doilea. Se formează întâi o bulă de mercur, adică se obține o peliculă de mercur — un sistem cu grad de dispersiune unidimensional, care trece într'un sistem cu particule dispersate tridimensional. In practică avem adesea de a face cu acest caz de dispersare, când există o spumă care se distruge, cum se întâmplă de pildă, la fermentare. Plesnind, spuma produce în clădiri un aer foarte saturat cu umezeală, căci în acest caz are loc nu numai evaporarea, ci și formarea de ceață prin ruperea învelișului apos al spumei.

Dispersarea la distrugerea spumei se poate observa bine la ruperea bulelor de săpun într'o cameră obscură. La iluminarea laterală a bulei cu lumină puternică, se vede bine formarea ceții în momentul distrugerii. Picăturile rezultate se mișcă cu o viteză foarte mare — dela 14 până la 91 m pe secundă — iar viteza este cu atât mai mare cu cât pereții bulei sunt mai subțiri și raza ei mai mică [1]).

Z P. Cisova a reușit să obțină în laboratorul autorului, într'un mod foarte simplu, un praf de mercur, agitând mercurul cu o soluție de $FeCl_3$. Emulsia obținută se separă de lichid, se spală cu apă și se usucă. Mercurul uscat se păstrează un timp îndelungat sub formă de praf cenușiu. Praful de mercur conține și fier (stabilizator).

Trebue menționate cazurile interesante de dispersare sub influența sarcinii electrice a suprafeței. In acest caz, sarcina electrică, dispunându-se pe suprafață și producând o întindere a acesteia, micșorează tensiunea superficială. Această sarcină a suprafeței unei vâne de lichid contribue în mare măsură la dispersare. Auerbach [2]) a arătat că în acest moment se produce o dispersare

1) Ch. Boys, Bulele de săpun (trad.) 101, Petrograd, 1919.
2) R. Auerbach, K. Z. 38, 343 (1927).

puternică a lichidului — se formează aerosoli. Pe această bază, Auerbach a elaborat o metodă de dispersare a combustibilului lichid (1926).

O asemenea dispersare se observă și la deplasarea unei vâne încărcate electric într'un lichid rău conducător. Se obține astfel o emulsie puternic dispersă. O vână de apă încărcată electric, în ulei de parafină dă naștere la o emulsie puternic dispersă de apă în ulei.

In ultimul timp, pentru dispersarea corpurilor solide și lichide se folosește ultrasunetul (vezi pag.). De ex., dacă se iau două lichide nemiscibile (mercur-apă, ulei-apă), în câmpul puternic al ultrasunetului se obțin emulsii concentrate. Inafară de corpurile lichide, în apă se pot dispersa și corpuri solide, ca de ex. Sn, Pb, Bi, Cu, Ag și obține solurile lor și particule de ordinul 10^{-6} cm. (Rjevchin și Ostrovschi). Socolov a obținut soluri de Pb, Al, Zn, Cu, Fe, nu numai în apă, ci și în alte medii. Klaus a obținut soluri puternic disperse de Al, Cr, Ni, Cu, Zn, Hg, Ag, Pb, Bi, Pt, Au

Din această enumerare se vede marea importanță pe care a dobândit-o ultrasunetul în domeniul chimiei coloidale [1]).

2. METODA DE CONDENSARE

Faptul că sistemele coloidale se situează după gradul lor de dispersiune, între sistemele omogene și cele polifazice (bifazice) ne dă o indicație directă asupra formării acestor sisteme în punctele de trecere. Astfel, la temperaturile critice de fierbere a lichidelor, trecerea lor în starea de vapori este precedată de starea de dispersiune coloidală. Acelaș lucru se observă și la temperatura critică de disolvare a două lichide nemiscibile. In jurul temperaturii critice se obțin, în primul caz, sisteme de tipul aerosolurilor, iar în al doilea caz. emulsii.

Cercetând sistemele coloidale din acest punct de vedere, observăm că ambele cazuri de formare au loc în jurul temperaturii critice (mai sus sau mai jos); aici se observă formarea unui sistem coloidal la procesul de dispersare sau condensare. Din aceeași metodă face parte și modul de obținere a solurilor, suspensiilor și emulsiilor, prin care vaporii sau soluția se supun unei răciri

1) G. Schmidt Usp. Chim. 5, 520 (1936); B. Bull u. K. Söllner K. Z. 60, 263 (1932); N. Sata, K. Z. 71, (1935); Rievchin și Ostrovschi J. F. H. 6, 73 (1935); S. S. Urazovschi și I. G. Polotchi, Koll. J. 6, 77 (1940).

puternice, sau se schimbă solventul cu un altul în care substanța să treacă din starea de soluție într'o stare de insolubilitate aproape completă.

Cercetând din acest punct de vedere general momentele de formare a solurilor, nu va fi greu de dat pentru cazurile ce ne interesează metodele de obținere a sistemelor coloidale prin dispersare și condensare

A doua condiție, care nu trebue uitată, este menținerea gradului de dispersiune obținut, ceeace este posibil prin introducerea unor stabilizatori corespunzători, care conferă particulei o sarcină, un înveliș de adsorbție și o sferă lichidă, formată din mediul de dispersiune. Drept exemplu de condensare a moleculelor într'o particulă cu dispersiune coloidală, vom cerceta condensarea vaporilor de metale în gaze sau lichide.

Nordlund a trecut vapori de mercur prin apă și a obținut, datorită condensării vaporilor de Hg în vapori de apă, o emulsie de mercur în apă, cu un grad de dispersiune destul de mare. Prin metoda trecerii vaporilor prin apă se pot obține [1]) soluri de S, Se și Te. Fürth [2]) a condensat pe suprafața apei sau a unui lichid organic, vapori de metal, formați într'un arc voltaic, între electrozi metalici care se găseau în aer deasupra suprafeței lichidului și a obținut hidrosoluri de Ag, Pt, Au și Cu.

In mod analog s'au obținut soluri în alcool, benzen și glicerină.

Roghinschi și Șalnicov [3]) au dat o metodă mai perfecționată, bazată pe condensarea vaporilor metalici și nemetalici în vid pe suprafața unui lichid puternic răcit (cu aer lichid). Se obțin soluri cu un grad înalt de dispersiune, cu particule care conțin numai 27 atomi. S'au obținut hidrosoluri de Hg, Cd, S, P și organosoluri de Hg, Cd, Na, K, Rb, Cs în benzen, hexan, xilen, toluen, eter și alcool. Solurile obținute au fost stabile, foarte pure, dar polidisperse. Solurile metalelor alcaline au fost electronegative. Tot de aici fac parte și metodele clasice ale lui Bredig [4]) și Svedberg [5]) de pulverizare a metalelor în arcul voltaic sub lichid. In acest proces, vaporii de metal obținuți în arcul voltaic sub lichid, s'au condensat atât în vaporii lichidului, cât și pe suprafața lui în formă de bule, care înconjurau electrozii și dădeau soluri.

---

1) A. Gutbier, Z. anorg. Ch. 152, 163; 155, 199 (1925); 158, 99 (1926).
2) R. Fürth, K. Z. 34, 224 (1924).
3) S. Roghinschi și A. Șalnicov, K. Z. 43, 67 (1927); J. F. H. 4, 367 (1933); A. Rabinovici și A. Carguin, J. F. H. 2, 63 (1931).
4) G. Bredig, Z. anorg. ch. 951 (1898); Z. Elektroch. 4, 514 (1898).
5) Th. Svedberg, K. Z. 1, 229, 257 (1906).

Scanned with OKEN Scanner

Pentru pulverizarea electrică Bredig lua două sârme metalice 1 și 2 (Fig. 122), ale căror capete erau cufundate în apă (sau în alt lichid), pe care le lega printr'un resort cu o sursă de curent electric. Trecând un curent continuu de 5—10 A și 80—110 V, el obținea sub lichid un arc voltaic, datorită căruia se produceau în lichid vâne de sol metalic. Cum lichidul se încălzea, vasul se plasa într'un alt vas, umplut cu ghiață. Prin această metodă s'a putut obține ușor hidrosoluri de Ag, Au, Pt; adăugarea la apă a unei mici cantități de NaOH permite să se obțină soluri mai disperse, bine colorate. Solul rezultat este impurificat cu particule mai mari, iar în cazul lichidelor organice, el este impurificat cu produsele descompunerii lor prin încălzire.

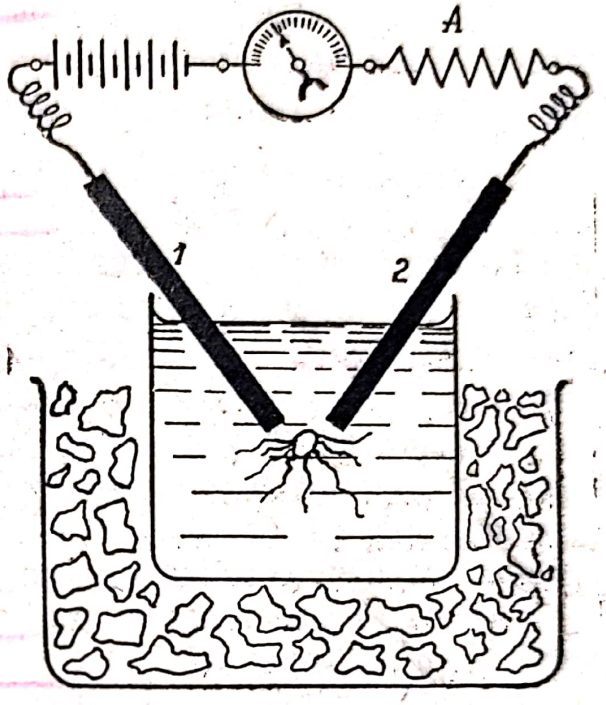


Fig. 122. Aparatul lui Bredig pentru pulverizarea electrică.
1, 2 = sârme metalice; R = reostat.

Svedberg[1]) (1907) a studiat sistematic procesul obținerii solurilor cu ajutorul arcului voltaic, împărțind procesul în două; 1) obținerea arcului și evaporarea în el a materialului din care sunt făcuți electrozii, cât și fenomenul de pulverizare a particulelor de metal topit care însoțește fenomenul și 2) condensarea vaporilor obținuți în vaporii mediului lichid din jurul electrozilor și la limita de separație între două faze: lichid și vapori. O atenție deosebită a fost îndreptată spre aducerea la minimum a procesului descompunerii lichidului. S'a stabilit că arcul produs de un curent de înaltă frecvență (10^{-7} până la 10^{-5} perioade pe secundă) produce întotdeauna în lichide soluri mai disperse și mai pure decât un arc de curent continuu sau de joasă frecvență. Cantitatea de metal care trece în sol, dispersiunea lui, calitatea metalului cu un grad mic de dispersiune și descompunerea lichidului depind de condițiile electrice din circuit: intensitatea curentului, capacitatea, selfinducția, rezistența, lungimea arcului ș. a. și apoi de natura electrozilor și a lichidului, cât și de temperatură.

---

1) Th. Svedberg, Nova Acta Reg. Soc. sci. upsalensis (IV), 2, Nr. 1 1907); K. Z. 1, 229, 257 (1906).

Mărimea capacității la o selfinducție și rezistență mică în conturul oscilant, contribue la micșorarea descompunerii mediului. Temperatura joasă nu arată o influență vizibilă asupra gradului de pulverizare a electrozilor, dar coboară simțitor descompunerea lichidului. Păstrarea condițiilor indicate dă un sol foarte pur.

Se obțin soluri puternic dispersate cu particule de următoarele raze în (milimicroni):

Au = 2,8; Zn = 2,9; Pt = 3,8; Cd = 5,0; Sn = 12,6; Bi = 17.

La temperatură joasă (—70°) s'au obținut soluri de metale alcaline (Na, K) în hidrocarburi și eter sub formă de soluri roșii și albastre. Inafară de aceasta s'au obținut soluri în gaze lichefiate — de ex. în metan. Solurile metalice obținute erau deobicei electronegative.

Metalul reacționează întotdeauna la suprafață, formând compuși superficiali. Am cunoscut un exemplu de astfel de compuși, studiind proprietățile cărbunilor. Compușii superficiali obținuți sunt capabili să se disocieze electrolitric, formând un complex ionogen care determină sarcina micelului.

Astfel, la obținerea solului de Pt în apă se formează următorul compus superficial [1]).

$$\boxed{Pt}\ Pt(OH)_6^{--} + 2H^+.$$

La obținerea solului [2]) de Au într'o soluție slabă de HCl se formează compusul:

$$\boxed{Au}\ Au\,Cl_2^- + H^+.$$

La obținerea solului [3]) de Ag într'o soluție slabă de sodă caustică se formează:

$$\boxed{Ag}\ AgO^- + Na^+.$$

Compușii superficiali indicați pot exista numai la suprafața de separație, legându-se prin forțe de afinitate chimică cu atomii

---

1) S. W. Pennycuick, J. Ch. Soc. L. 121, 2108 (1928); 132, 618 (1929); K. Z. 49, 407 (1929); 54, 21 (1930).

Wo. Pauli u. E. Russer, K. Z. 58, 22 (1922).

Wo. Pauli u. F. Perlok, K. Z. 39, 195 (1925).

Scanned with OKEN Scanner

care se găsesc pe suprafața particulelor. Formulele citate arată că micelii au o sarcină negativă.

Vorbind despre proprietățile suprafeței cărbunelui, s'au descris experiențele de obținere a cărbunelui activ într'o atmosferă de hidrogen și de oxigen (A.N. Frumchin). In primul caz, suprafața cărbunelui a fost încărcată electronegativ, analog electrodului de hidrogen, iar în al doilea caz, au fost încărcate electropozitiv, analog electrodului de oxigen. S'a ajuns la rezultate analoage la obținerea solurilor de platină [1]) (încărcate pozitiv și negativ) prin metoda pulverizării. Acest fenomen s'a explicat prin aceea că și în cazul de față sarcina particulelor coloidale poate fi considerată, prin asimilarea particulelor, cu un electrod de hidrogen sau de oxigen. Singurul lucru care n'a fost pe deplin clarificat este ipoteza dacă se pot transfera proprietățile electrozilor mari asupra particulelor ultramicroscopice.

Introducerea în chimia coloidală a noțiunilor de compuși superficiali și de complex ionogen, are o foarte mare importanță pentru explicarea proprietăților micelilor.

Prin metoda electrică se prepară și hidrosolul de plumb. E dela sine înțeles că acest sol nu reprezintă plumb pur, ci impurificat cu compuși oxigenați.

Supunând electrolizei acidul sulfuric concentrat la o mare densitate de curent și la un potențial înalt, cu electrozi de aur, platină și paladiu se pot obține soluri de sulfuri metalice. Metalul trece întâi în soluție în stare de ioni, iar apoi intră în reacție:

$$Pd^{++} + 2S + SO_4^{--} = PdS + 2SO_2^{--}.$$

Particulele solurilor obținute n'aveau sarcină electrică [2]). O formare analoagă a solurilor s'a observat și în acidul fosforic.

In locul condensării în stare de vapori se poate face condensarea și din soluții: 1) prin concentrare și 2) prin înlocuirea solventului. Posibilitatea aplicării primei metode a fost indicată de Weimarn [3]). Răcind o soluție alcoolică de sulf cu aer lichid, el a obținut un sol de sulf. In mod analog s'au obținut solurile de Se și Te. Tot de aici face parte și metoda de obținere a hidrosolului de (MoO_3) din soluțiile apoase de acid molibdenic. La evaporarea frențată a apei se obține un sol puternic dispersat.

Metoda condensării, bazată pe înlocuirea solventului, se cunoaște demult. Perrin [4]) a preparat prin această metodă emul-

---

1) N. A. Bach și N. A. Balașeva, J. F. H. 7, 43 (1936).
2) A. Voet, Rec. trav. ch. Pays-Bas, 53, 818 (1934).
3) P. Weimarn, K. Z. 2, 231 (1908); 11, 315 (1912).
4) J. Perrin, K. Beih 1, 221 (1910).

siile clasice de cauciuc și ceară. Pentru aceasta se prepară o soluție alcoolică dintr'o substanță oarecare și se amestecă cu un exces de apă, se obține o soluție suprasaturată de ceară (cauciuc) din care se condensează particulele coloidale. Proprietățile solurilor [1]) sunt diferite, în funcție de faptul dacă apa se toarnă în soluția alcoolică de ceară (sol *a*) sau invers (sol *b*).

Din aceleași metode face parte și metoda patentată de Svedberg a obținerii hidrosolului de acid palmitic.

Trecerea din starea de dispersiune moleculară în cea coloidală la înlocuirea treptată a solventului nu se produce instantaneu, ci printr'o serie de stadii cu formare de sisteme cu un grad de dispersiune tot mai mic. Wo. Ostwald [2]) a cercetat această trecere asupra soluțiilor alcoolice de coloranți, înlocuind treptat solventul — alcoolul — cu apă, în care colorantul nu se disolva.

3. METODELE CHIMICE

Pentru prepararea solurilor prin metode chimice trebue respectate următoarele condiții: în primul rând, trebue să se formeze o substanță insolubilă în sensul obișnuit, în al doilea rând, particulele trebue să crească treptat; în al treilea rând, particulele disperse formate, care adsorb sau se combină chimic cu excesul de substanță, luată pentru reacție, sau cu produsele secundare de reacție, trebue să formeze pe suprafața lor compuși liofili (hidrofili), care să se disocieze electrolitic în mediu. Astfel, pentru obținerea solurilor stabile, o condiție esențială este formarea pe suprafața particulelor a unui compus solubil în apă care să dea un strat rezistent, legat de particulă. Experiența arată că, soluri deosebit de stabile se obțin în majoritatea cazurilor atunci când este posibilă formarea de compuși chimici între precipitatul separat și unul din reactivi (A. Dumanschi). De exemplu sunt foarte stabile solurile hidraților metalelor grele, obținute în prezența unui exces de sare a metalului greu. In acest caz, formarea sărurilor bazice din ce în ce mai complexe duce la apariția unui micel cu un nucleu format, mai mult sau mai puțin, dintr'o anhidridă, și cu suprafața formată din săruri bazice, capabile să se disocieze electrolitric, trimițând anioni (Cl^-, NO_3^- sau OH^-) în stratul difuz și conferind particulei o sarcină pozitivă. In primele momente ale formării particulei nu există încă un nucleu format din

---

1) A. Rabinovici și R. Burstein, Bioch. Z. 182, 110 (1927).
2) Wo. Ostwald u. A. Quast, K. Z. 48, 156 (1929).

Scanned with OKEN Scanner

anhidridă și numai cu timpul (din cauza ușurinței cu care hidrații pierd apa) se produce o asemenea regrupare. Aceasta o indică și analiza roentgenografică, arătându-ne întâi o structură amorfă a substanței, care trece apoi într'una cristalină, roentgenograma arătând și structura de anhidridă a cristalelor. Astfel, nu se obțin roentgenogramele hidraților metalelor grele, ci ale oxizilor lor sau ale unor hidrați necomplecți (vezi cap. IV). Un asemenea strat ionogen a micelului, care este câteodată legat chimic sau adsorbit, conferă solului stabilitate și determină însușirile lui caracteristice, ceeace au arătat Duclaux și Malfitano încă în anii 1904—1913. Disociindu-se, stratul ionogen formează un înveliș ionic în jurul micelului și, în funcție de caracterul acestuia (dacă constă din anion sau cation), se obțin soluri încărcate pozitiv sau negativ. Ionii stratului difuz pot fi înlocuiți cu alți ioni, adică se produce o adsorbție de schimb, asemănătoare, după cum vedem, cu reacțiile ionice. Pe baza celor spuse, moleculele stratului ionogen pot fi, fie acizi, fie baze, care dau săruri prin reacție de schimb. In primul caz, solurile (negative) se numesc **acidoizi**, de ex. solul de sulfură de arsen.

$$\boxed{As_2S_3}\ S_3As^- + 3H^+,$$

în al doilea caz solurile se numesc bazoizi, de ex. solul hidroacizilor de metale grele

$$\boxed{Fe_2O_3}\ Fe^{+++} + 3Cl^-.$$

Am văzut la solurile halogenurilor de argint, că una și aceeași substanță (AgCl) poate da soluri atât de tip bazic, cât și acid.

Pe baza celor expuse, se vede că explicația formării micelilor nu se poate baza pe schemele simplificate de adsorbție; acest fenomen este mai complex. Schemele de adsorbție îl pot explica adesea, din cauză că însăși adsorbția este în foarte strânsă legătură cu chimismul și reprezintă una din căile pentru explicarea fenomenelor chimice.

Trecând la metodele chimice de obținere a solurilor, să ne oprim mai întâi asupra metodei obținerii solurilor metalelor prin reducere. Un sol metalic bine studiat și care se cunoaște demult, este hidrosolul de aur obținut încă în anul 1685 (Andreas Cassius) și cunoscut sub numele de „purpura lui Cassius". Faraday (1857) a obținut preparate aproape pure reducând o soluție de clorură

aurică cu fosfor disolvat în eter. Se obțineau soluții roșii purpurii, iar câteodată albastre și violete.

Cercetări asemănătoare asupra metodei de obținere a hidrosolului de aur au fost făcute de R. Zsigmondy[1]) și colaboratorii lui (V. A. Naumov). Ca materie primă s'a luat clorura aurică și reductori: soluția de formalină în apă sau de fosfor în eter. Apa și ceilalți reactivi luați erau absolut puri, iar vasele din sticlă de Jena, căci sticla obișnuită, disolvându-se în apă, influența asupra dispersiunii solului.

Rețeta de preparare este următoarea: 120 cm³ de apă absolut pură se introduc într'un pahar cu o capacitate de 300 500 cm³ și se încălzesc până la fierbere. In timpul încălzirii se adaugă 2,5 cm³ soluție de $HAuCl_4$ (6g $HAuCl_4$ $4H_2O$ cristalin, disolvat într'un litru) și 3 cm³ soluție de K_2CO_3 (0,18 N). Indată după fierbere, se adaugă, agitând energic paharul, 3—5 cm³ soluție diluată de formalină (0,3 cm³ formalină comercială în 100 cm³ apă). Prin amestecare, după câteva secunde (cel mult după un minut) se produce reacția, însoțită de apariția unei colorații mai întâi deschisă care trece apoi într'una roșie intensă. Se obține un sol, având particule cu dimensiuni între 10 și 40 mμ. Soluția conține în jurul a 0,005—0,006% aur. Dacă se lucrează cu apă care n'a fost atât de bine purificată, se obțin soluri mai puțin fine de culoare albastră și violetă.

După părerea lui Zsigmondy, la începutul reducerii se formează o soluție puternic suprasaturată de aur în apă; în ea se formează centre de cristalizare pe care are loc separarea aurului sub formă de cristale foarte fine. Dacă se formează un mare număr de centre de cristalizare, dispersiunea solului este mare (soluri de culoare roșie intensă); dacă însă se formează un număr mic de centre, atunci dispersiunea este mică (soluri albastre turburi).

Se poate obține un sol de Au cu o dispersiune și mai mare, dacă se reduce o soluție de clorură aurică (cu un adaus de soluție slabă de K_2CO_3) cu câteva picături de soluție eterică de fosfor. Dacă acest amestec se lasă să stea câteva ore, apare treptat o coloratie, care devine încetul cu încetul roșie. Se obține un sol puternic dispers, cu particule de aproximativ 2—3 mμ care nu pot fi decelate la un microscop cu fantă.

Inafară de aceste două metode, Zsigmondy a mai propus o a treia, numită metoda germinativă. Ea constă din următoarele: se prepară un sol de aur prin reducerea clorurii aurice cu fosfor; solul constă din particule extrem de fine de aur cristalin. Această soluție se numește **soluție germinativă.** Acestui sol i se adaugă un amestec pentru obținerea aurului după metoda cu formalină.

---

1) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 4 Aufl., 149 (1922).

Pe cristalele extrem de fine ale soluției germinative, care sunt centre de cristalizare, începe cristalizarea aurului obținut sub formă de soluție saturată la reducerea $HAuCl_4$ cu formalină. Prin aceasta se produce o mărire a dimensiunii particulelor, fără ca numărul lor să crească. Această metodă dovedește că particulele coloidale de aur sunt cristaline.

In ultimul timp, Voigt [1]) a elaborat o metodă pentru prepararea soluției germinative de argint și, cu ajutorul ei, a solurilor de argint.

Metoda germinativă este foarte importantă, căci ea dă soluri monodisperse cu particule de mărime dorită.

Dintre ceilalți reductori se întrebuințează apa oxigenată. Acest reductor este interesant prin aceea că H_2O_2, descompunându-se în apă și oxigen, nu impurifică deloc solul cu produsele descompunerii sale. Nordensen [2]) a cercetat detaliat această metodă și a observat că și în acest caz se formează germeni pe care cresc particule, din cauza formării prin reducere a unei soluții suprasaturate de aur. Reacția decurge după ecuația:

$$2\,HAuCl_4 + 3H_2O_2 = 2\,Au + 8HCl + 3\,O_2.$$

Inafară de reductorii citați se mai întrebuințează și hidrazina, CO, zahărul. Pentru o demonstrare în fața unui auditoriu este foarte ușor a reduce soluțiile de clorură aurică, slab concentrate, cu o cantitate mică de soluție foarte diluată de clorhidrat de fenilhidrazină; se obțin soluri de diferite nuanțe, în funcție de concentrația și temperatura soluțiilor ce reacționează.

Weimarn [3]) a obținut soluri roșii de aur, analoage solurilor lui Zsigmondy, reducând clorura aurică cu formalină în mediu alcalin fără să păstreze acea curățenie minuțioasă, necesară în metoda lui Zsigmondy. Pentru obținerea acestui hidrosol, Domanițchi [4]) întrebuința hidrocarburi nesaturate, Hamardarian [5]) întrebuința drept reductori alcaloizii.

Inafară de aceștia, mulți autori întrebuințau diverși reductori pentru obținerea acestui sol.

Asupra procesului reducerii aurului, are o foarte mare influență iluminarea [6]). Iluminarea amestecului de $HAuCl_4 + H_2O_2$

---

1) J. Voigt, Z. ges. exp. Medizin, 54, 219 (1927).
2) Th. Svedberg, Formarea coloizilor (trad.) 50 M. 1927.
3) P. Weimarn, K. Z. 48, 346 (1929).
4) N. J. Domanițchi, Usp. chim. J. 4, 1 (1919).
5) M. Hamardarian, K. Z. 49, 133 (1929).
6) H. Nordenson, K. Beih. 7, 110 (1915); J. Beaver u. R. H. Müller, J. Ann. Ch. Soc. 50, 394 (1908).

Scanned with OKEN Scanner

cu o lampă de mercur contribue la formarea unui mare număr de germeni pe care se produce cristalizarea aurului; din această cauză, soluțiile iluminate dau soluri de aur cu un grad mare de dispersiune (fără iluminare se obțin particule de 90 mμ iar cu iluminare se obțin particule de 10 mμ.)

Un alt sol bine studiat este hidrosolul de argint [1]), obținut analog aurului, tot prin reducere. Soluția apoasă de oxid de argint și deasemenea unele săruri ale lui cu acizi organici, se reduc foarte ușor. Procesul reducerii Ag_2O în apă, a fost studiat de Kohlschütter [2]). Prin trecerea unui curent de hidrogen printr'o soluție de oxid de argint în apă (mai precis AgOH) reducerea se produce ușor și apare o coloratie cărămizie.

Materialul din care sunt făcuți pereții vasului are o foarte mare importanță. Astfel, când reducerea are loc în vase de cuarț sau din sticlă obișnuită, se formează soluri mai disperse decât în vase din sticlă de Jena. In vase de platină, gradul de dispersiune este cel mai mic. Și aici se poate aplica metoda germinativă, drept soluție germinativă putând servi solul de aur sau de argint [3]). Folosind soluția germinativă de argint se pot prepara soluri, reducând soluția de Ag OH cu ajutorul hidratului de hidrazină ; se obțin soluri gălbui, galbene, verzi, albastre.

Pentru demonstrare în fața auditorului, se pot prepara soluri de argint foarte bune după Carry-Lie, prin reducerea $AgNO_3$ cu dextrină sau tanin. In acest scop se disolvă 24 g sodă în 1200 cm^3 apă și acestei soluții i se adaugă 72 cm^3 de soluție filtrată de tanin 4%. Apoi se disolvă 24 g $AgNO_3$ într'o cantitate mică de apă și această soluție se toarnă în porțiuni mici sub agitare în soluția preparată de tanin și sodă. Se produce o reducere rapidă, obținându-se un lichid de culoare închisă, care la diluare dă un sol roșu de Ag. Inafară de reductorii citați, foarte multe alte substanțe dau hidrosoluri de Ag.

Analog aurului, la reducerea argintului are o mare însemnătate iluminarea. Voigt [4]) accelera reducerea unei soluții slabe de $AgNO_3$ cu gumă arabică, iluminând amestecul cu o lampă de cuarț.

Sarcina solurilor metalice este deobicei negativă, ceeace a fost explicat mai sus prin formarea unui strat ionogen pe suprafața

---

1) J. Voigt, Argintul Coloidal, Leipzig, 1929.
2) V. Kohlschütter, Z. Electroch. 14, 49 (1908); K. Z. 12, 286 (1913).
3) J. Voigt u. J. Neumann, Z. anorg. ch. 164, 409 (1927); 169, 140 (1928).
4) J. Voigt, K. Z. 48, 26 (1927).

Scanned with OKEN Scanner

particulei. De ex., particulele de aur au pe suprafața lor complexul $[AuX_4]$ — unde X=Cl, Br, I sau OH; particulele de platină — $[HPt(OH)_6]$—particulele de argint —$[AgX_2]$—unde X=OH, HS.

Prin metoda reducerii se pot prepara și solurile altor metale. Totuși, foarte multe soluri se obțin foarte nestabile și pentru a li se conferi stabilitate, ele se prepară în prezența coloizilor (liofili) de protecție, cum sunt pentru hidrosoluri gelatina, proteinele și produșii lor de degradare, dextrina ș. a.

Un mare număr de hidrosoluri dau în apă hidrați insolubili ai metalelor grele. Am cunoscut una din metodele de obținere a solului $Fe(OH)_3$, prin reacția între alcalii și o soluție de clorură ferică. Hidrosolurilor obținute după această metodă trebue să li se adauge alcalii sau carbonat [1]) (NaOH, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$ $CaCO_3$) foarte încet, pentru ca agregarea moleculelor să se producă treptat formând întâi săruri bazice, care dau cu moleculele de $Fe(OH)_3$ sau FeOOH ce se separă, agregate complexe, ce trec apoi în miceli[2]). Deaceea cantitatea de alcalii adăugată trebue să fie mai mică decât este necesar conform ecuației. Trebue să existe întotdeauna un exces de sare a metalului greu. Nu este indiferent dela care sare se pornește; cele mai bune rezultate le dau nitrații și clorurile. Hidrosolurile obținute conțin întotdeauna ca impurități clorura sau azotatul metalului alcalin (NaCl); această impuritate poate fi eliminată prin dializă sau ultrafiltrare. Particulele solurilor poartă sarcini pozitive. Prin această metodă se obțin ușor hidrosolurile $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, $Zn(OH)_2$ ș. a. Rămâne deschisă problema compoziției chimice a particulelor coloidale. Există indicii, că din cauza nestabilității acestor hidrați substanța din care este compusă particula este, fie un oxid obișnuit, fără apă de hidratare, fie un hidrat incomplect. Astfel, s'a stabilit în multe cazuri, că hidroxidul coloidal de fier este un hidrat incomplect (hetit) FeO OH.

Cum multe săruri ale metalelor grele se hidrolizează ușor, existând în acest caz condiții favorabile creșterii treptate a moleculei până la un complex și apoi până la micel, hidroliza duce la formarea unui sol al hidratului. De ex., la turnarea soluției de $FeCl_3$ într'un mare volum de apă, la o încălzire ulterioară se obțin soluri cărămizii. La încălzire energică și îndelungată hidratul pierde apa și se obțin soluri de culoare galbenă. Purificarea solurilor se face prin dializă. Se pot obține soluri foarte pure, care conțin o cantitate neglijabilă de impurități.

---

1) A. Dumanschi, A. Buntin și A. Cniga, K. Z. 41, 108 (1927).

2) A. Dumanschi, A. Buntin, S. Diacicovschi și A. Cniga, J. R. F. H. O, 58, 326 (1926).

Sunt interesante metodele de obținere a hidrosolurilor prin acțiunea apei asupra unui metal în atingere cu mercurul. Când metalul cercetat se disolvă mai ușor decât mercurul, atunci, sub influența cuplului galvanic ce se obține, se produce oxidarea metalului, dacă acest cuplu se plasează într'o soluție a unei sări a acestui metal sau în acid diluat (HCl). Ruegg [1]) a obținut prin această metodă un precipitat de $Al(OH)_3$ în formă de gel, care peptizându-se în prezența $AlCl_3$ trecea într'un sol. Pauli și Schmidt [2]), introducând aluminiu amalgamat în soluții de $AlCl_3$, $CuCl_2$, $NiCl_2$, au obținut înafara hidrosolurilor obișnuite de $Al(OH)_3$, și soluri mixte din hidrații a două metale. Scheidt [3]) a obținut printr'o metodă analoagă un sol de $Al(OH)_3$, utilizând apă pură. Prin aceeași metodă, Iacovlev [4]) a reușit să obțină un gel de $Mg(OH)_2$. Dacă în locul aluminiului se ia fierul [5]), se obține un sol FeO.OH.

Inafară de săruri se pot lua și compuși organo-metalici. Tratând, de ex., etilatul de fier cu apă, Grimaux [6]) și Thiessen [7]) au obținut soluri de hidrați (oxizi), care amintesc hidrosolurile metalice foarte sensibile la electroliți. Sarcina acestor soluri se schimbă ușor; în mediu acid particulele au sarcini pozitive, iar în mediu alcalin-negative. Freundlich și Voznesenschi [8]) au propus o altă metodă foarte ușoară care constă în acțiunea unei soluții de apă oxigenată asupra carbonilului de fier :

$$2Fe(CO)_5 + 3H_2O_2 = Fe_2O_3 + 10\ CO + 3H_2O.$$

Toate aceste metode dau soluri electropozitive de hidroxizi.

Există o metodă foarte lesne de pus în aplicare pentru obținerea solurilor electronegative ale metalelor grele. Această metodă a fost găsită încă în anul 1864 de Graham, și anume: unei soluții de sare a metalului greu i se adaugă întâi un compus organic oxigenat oarecare (un oxiacid, zahăr, alcool polivalent), iar apoi amestecul obținut se tratează cu un exces de alcalii; se obțin soluri electronegative stabile.

Folosind metoda peptizării complexe (pag. 311) Pickering [9])

---

1) K. Ruegg, K. Z. 41, 275 (1927).
2) Wo. Pauli u. E. Schmidt, Z. phys. Ch. 129, 199 (1927).
3) K. I. Scheidt, J. R. F. H. O. 60, 617 (1928).
4) A. G. Iacovlev, J. R. F. H. O. 60, 1551 (1928).
5) A. Dumanschi și Z. P. Ciseva, J. R. F. H. O. 62, 1132 (1930).
6) E. Grimaux, C. r. 98, 1485 (1884).
7) P. Thiessen u. O. Koerner, Z. anorg. ch., 180, 115 (1929).
8) H. Freundlich, K. Z. 33, 222 (1923).
9) J. Pickering, J. Ch. Soc. 107, 942 § 109, 235.

Scanned with OKEN Scanner

a obținut geluri și soluri din tartrați de cadmiu, cobalt, nichel, malați de nichel, zinc. Această metodă a fost aplicată și de alți savanți [1]). In lucrarea lui Bachman [2]) se arată că gradul de dispersiune al solurilor obținute variază în funcție de cantitatea de alcalii adăugată. In laboratorul autorului [3]) s'a elaborat metoda de obținere a solurilor electronegative, pornind dela tartrați. S'au obținut hidrosolurile :

$$Pb(OH)_2,\ Fe(OH)_3,\ Cr(OH)_3,\ Cu(OH)_2,\ Mg(OH)_2,\ MoO_3,\ WO_3.$$

Soluția Fehling [4]) conține în compoziția ei hidroxidul de Cu în stare coloidală. Studiul acestor soluri a arătat că nu numai hidrații se găsesc în stare coloidală, ci și unii compuși ai acidului tartric cu acești hidrați. Variația considerabilă a multor proprietăți, de ex. variația rotației planului de polarizare și trecerea ei din dextrogiră în levogiră, coloratia, etc., arată că formarea complexului care reprezintă particula coloidală este precedată de formarea de compuși, care devin din ce în ce mai complecși. Studiul fenomenului Tyndall arată că în acest caz variază puternic și gradul de dispersiune, trecând din cel molecular într'unul complex-molecular și coloidal. Această metodă a fost verificată mai târziu în laboratorul autorului pentru multe zaharuri și polizaharide, pentru alcooli (manita și glicerina) și pentru mulți oxiacizi (malic, citric și glicolic).

Hidrosolurile acizilor insolubili și ale hidraților lor se obțin printr'o metodă analoagă cu cea descrisă pentru hidroxizi. Pentru aceasta i se adaugă treptat sării acidului, un acid mai tare, sau se folosește hidroliza sărurilor sau a combinațiilor organice complexe.

Astfel se obține soiul acidului silicic din soluția sării de sodiu, după ecuația:

$$Na_2SiO_3 + 2HCl = H_2SiO_3 + 2NaCl.$$

NaCl obținută se îndepărtează prin dializă. Este foarte practică metoda propusă de Halizev [5]) care permite obținerea de soluri

---

1) N. R. Dhar a. K. C. Sen, J. Phys. ch. 27, 376 (1923); K. Sen, K.Z. 43, 17 (1927); K. Sen u. M. Mehrotra, K. Z. 42, 35 (1927) ș. a.

2) W. Bachman, K. Z. 47, 49 (1929).

3) A. Dumanschi și col. K. Z. 41, 108 (1927); J. R. F. H. O. 60, 299, 933, 1053 (1928) ș. a.

4) A. Dumanschi și A. Halizev, K. Z. 47, 121 (1929).

5) A. Halizev, J. R. F. H. O. 61, 1233 (1929).

foarte concentrate și foarte pure, tratând o soluție de K_2SiO_3 cu o soluție de acid tartric după ecuația:

$$K_2SiO_3 + 2H_2C_4H_4O_6 = H_2SiO_3 + 2KH\,C_4H_4O_6.$$

Tartratul acid, greu solubil, cristalizează și se obține instantaneu, fără purificare ulterioară, un sol destul de pur și stabil, care conține până la 5% SiO_2.

Thiessen [1]) a obținut și a cercetat solurile acizilor orto și pirosilicic la hidroliza eterului etilic al acidului silicic. Aceste soluri pot fi obținute în mod analog prin hidroliza $SiCl_4$. Solurile acidului silicic sunt stabile și în mediul acid și în cel alcalin. In mediu alcalin solurile sunt încărcate negativ, ceeace se poate explica prin schema:

$$\overline{|SiO_2|}\ SiO_3^{--} + 2Na^+.$$

In prezența HCl (ca peptizator) solurile se încarcă pozitiv într'un mediu puternic acid, iar într'un mediu slab acid ele se încarcă negativ [2]). Aceasta poate fi explicat prin adsorbția ionilor Cl^- într'un mediu slab și a ionilor H^+ într'unul puternic acid (sol încărcat pozitiv). La solul electropozitiv ionii stratului difuz vor fi ionii Cl^- iar la cel electronegativ, ionii H^+.

Solurile alcaline și acide diferă unele de altele. Astfel, solurile acide nu dau reacții de permutare [3]). Nu s'a observat de exemplu adsorbția ionilor de Ba^{++} din soluții de $BaCl_2$. Adsorbția se observă numai la solurile alcaline (pH=8—9). Aceasta ne arată că solurile acide posedă un potențial ζ foarte mic.

Baibaev și Carghin [4]) au obținut prin reducerea SiH_4 cu ozon în apă un sol foarte pur, cu reacție neutră (pH oscila în jurul lui 7), cu un potențial ζ foarte mic. Acidulând solul obținut cu acid clorhidric se putea observa formarea de soluri pozitive și negative cu potențiale ζ foarte mici. Marea stabilitate a solurilor acidului silicic, care au un potențial ζ mic, poate fi explicată, probabil, prin faptul că aceste soluri sunt foarte hidrofile.

Trebue menționat că, conform presupunerilor unor cercetători, la obținerea solurilor acidului silicic prin diferite metode,

---

1) P. A. Thiessen u. U. Koerner, Z. anorg. ch. 182, 343, (1929).
2) O. Lösenbeck, K. Beih, 16, 27 (1922).
3) A. I. Rabinovici și I. Laschin, Z. phys. ch. 134, 390 (1928); I. Laschin, K. Z. 45, 129 (1928).
4) A. I. Baibaev și V. A. Carghin, J. F. H. 7, 13 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

primul stadiu este formarea unei soluții adevărate de acid silicic care trece, datorită polimerizării, într'un sol[1]).

Printr'o metodă analoagă obținerii acidului silicic se pot prepara hidrosolurile acidului wolframic, molibdenic, stibic ș. a.

Dintre hidrosolurile de sulfuri metalice cel mai bine studiate au fost trisulfura de arsen și de stibiu. Solul de trisulfură de arsen se obține foarte ușor prin trecerea hidrogenului sulfurat printr'o soluție de acid arsenios:

$$As_2O_3 + 3H_2S_2 = As_2S_3 + 3H_2O.$$

Astfel se obține un sol galben, turbure și stabil cu particule de câțiva zeci de milimicroni, care poartă o sarcină negativă. Solul poate exista, fie într'un exces de acid arsenios, fie de hidrogen sulfurat disolvat. Excesul de hidrogen sulfurat poate fi ușor îndepărtat prin suflarea unui curent de aer curat. Acest sol a fost obținut și cercetat de Schulze (1882) Linder și Pikton (1892-1895).

Hidrosolul sulfurii de stibiu se obține prin acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții de $K(SbO) \cdot C_4H_4O_6$ sub forma unei soluții galbene-roșiatice. A. Lottermoser, pornind dela o soluție apoasă de cianură mercurică $Hg(CN)_2$, a preparat prin trecerea hidrogenului sulfurat sau prin adăugarea unei soluții de hidrogen sulfurat în apă un sol de sulfură de mercur de culoare brună.

In general, hidrosolurile purificate de sulfuri metalice, înafară de As_2S_3 și Sb_2S_3, sunt foarte nestabile, în special în soluții mai concentrate.

Stabilitatea solului de As_2S_3 poate fi explicată prin stabilizarea particulelor de As_2S_3 de către substanțele care participă la reacție. In prezența unui exces de hidrogen sulfurat se obțin pe suprafață molecule de acid sulfurat. Acidul format se leagă prin anionul său $H_2AsS_3^-$ de suprafața sulfurii arsenioase, încărcând negativ micelul. Ionii de H^+ obținuți prin disociație, formează stratul difuz. In cazul unui exces de acid arsenios și a unei lipse de H_2S, stabilizatorul este acidul arsenios H_3AsO_3, al cărui anion, adsorbindu-se pe suprafața As_2S_3, comunică micelului o sarcină negativă. De aici se vede că solurile de As_2S_3 sunt soluri cu caracter acid (acidoide).

Pe suprafața particulelor hidrosolului de Sb_2S_3 este adsorbit un anion complex de compoziție $[SbS_2(4C_4H_6O_6)]$ — care încarcă micelul negativ.

Solurile sulfurilor metalice se pot obține și în solvenți orga-

---

1) H. B. Brintzinger u. B. Troemer Z. anorg. ch. 181, 234 (1929).

nici ; de ex., alcoosolul sulfurii de mercur se obține ușor, trecând hidrogen sulfurat printr'o soluție alcoolică de cianură de mercur (Lottermoser).

Folosind reacțiile de schimb, se pot obține multe hidrosoluri ale unor compuși insolubili, în toate acele cazuri când particulele de substanță insolubilă care se separă capătă în prezența electroliților existenți o sarcină care stabilizează solul.

4. TEORIA LUI WEIMARN

In toate cazurile de formare a sistemelor coloidale, când se formează corpi greu solubili, prin reacții chimice, are o foarte mare importanță concentrația soluțiilor care reacționează. Deobicei, în cazul soluțiilor de concentrație mică se obțin soluri, în cazul soluțiilor mai concentrate se obțin precipitate, iar când soluțiile sunt foarte concentrate, se formează geluri. Aceasta se poate observa la reacția de formare a albastrului de Berlin dintr'un amestec de clorură ferică și arsenit de sodiu după reacția $FeCl_3 + Na_3AsO_3$, sau din clorură ferică și fosfat disodic după reacția $FeCl_3 + Na_2HPO_4$.

La o amestecare rapidă a soluțiilor concentrate isomoleculare de clorură ferică și arsenit de sodiu se formează albastrul de Berlin, care formează un gel dens. Dacă se ia o cantitate mică din acest gel și se agită într'un volum mare de apă, se obține un sol stabil. Diluând soluțiile inițiale de 10 ori și amestecându-le, se formează un precipitat care nu trece în sol. Dacă însă soluțiile inițiale se diluează foarte mult și se amestecă, nu se formează nici gel, nici precipitat, ci un sol stabil de albastru de Berlin.

P. Weimarn (1910), admițând structura cristalină a particulelor, a arătat că formarea solurilor trece prin două stadii. In primul stadiu se produce condensarea moleculelor și se obțin centre de cristalizare, iar în al doilea, cristalele se desvoltă mai departe. Primul stadiu depinde de viteza de formare a nucleelor de condensare (cristalizarea) și de viteza creșterii cristalelor (centrelor de condensare). Viteza w depinde la rândul său de presiunea de condensare, care contribue la formarea cristalelor și de rezistența sistemului față de acest proces, adică:

$$w = K \frac{\textit{presiunea de condensare}}{\textit{rezistența de condensare}} \qquad (130)$$

unde K este o constantă.

Dacă c este concentrația (soluție suprasaturată) și L—solubilitatea corpului obținut prin reacție, atunci mărimea $c - L$. egală cu suprasaturarea, contribue, după părerea lui Weimarn la condensare și este proporțională cu presiunea de condensare.

Rezistența de condensare, Weimarn o consideră proporțională cu solubilitatea L; astfel:

$$w = K\frac{c - L}{L} \qquad (131)$$

Pentru efectuarea celui de al doilea stadiu de condensare, este necesar ca acest corp obținut să poată difuza din soluția suprasaturată spre centrele de condensare formate: cu cât este mai mare viteza de difuziune, adică cu cât frecarea interioară a soluției este mai mică și suprasaturarea mai mare, cu atât va fi mai mare viteza creșterii centrelor de condensare. De exemplu, sarea de bucătărie se separă din soluțiile apoase suprasaturate sub formă de cristale mari, cu un grad de dispersiune necoloidal. In acest caz L este mare, iar $c—L$ mic, din cauza marii solubilități a NaCl; în consecință, formarea centrelor de condensare decurge foarte încet, numărul lor este mic și se formează deodată cristale mari. Dacă se formează un compus greu solubil, de ex. clorura de argint, atunci w este mare și astfel se formează multe centre de cristalizare; pentru ca cristalizarea pe acești germeni să decurgă încet, în stadiul al doilea este necesară o suprasaturare mică, adică dacă se ia pentru reacție o mică concentrație de NaCl și $AgNO_3$ se obține un sol de AgCl. La concentrații mari stadiul al doilea decurge repede, particulele vor crește repede și dispersiunea sistemului va fi mult mai mică decât cea coloidală — se va forma un precipitat [1]).

Teoria expusă, a lui Weimarn, e departe de a fi cantitativă, dar ea dă posibilitatea de a dirija într'o serie de cazuri formarea sistemelor coloidale [2]). Dumanschi [3]) a arătat că formarea sistemelor coloidale se produce deobicei atunci când o substanță greu solubilă obținută poate da o serie de compuși intermediari, în special de tip complex.

---

1) I. B. Hariton și A. I. Salnicov, Mecanismul condensării și formarea coloizilor.

2) P. P. Weimarn, J.R.F.H.O. 42, 214 (1910); K. Beih. 4, 65 (1912). A. Janek, Manual scurt de dispersoidologie, 164, Petrograd, 1915.

3) A. V. Dumanschi, A. P. Buntin, S. I. Diacicovschi, J.R.F.H.O. 58, 323 (1926).

5. INFLUENȚA POLARIZĂRII DIELECTRICE A MEDIULUI ASUPRA STABILITĂȚII SOLURILOR

La obținerea solurilor în diferite medii, s'a observat că solurile cele mai stabile se formează în apă și în alte lichide polare, iar cele mai puțin stabile, în lichide homeopolare de tipul hidrocarburilor. Wo. Ostwald [1]) a încercat să explice teoretic influența stabilizantă a compușilor organici asupra particulelor coloidale.

Să cercetăm stabilitatea organosolurilor. In urma cercetărilor lui Perrin asupra stabilității organosolurilor, s'a ajuns la concluzia că stabilitatea acestor soluri depinde în întregime de valoarea constantei dielectrice: stabilitatea este cu atât mai mare, cu cât este mai mare constanta dielectrică. Svedberg a obținut, prin metoda de pulverizare în arcul voltaic, un foarte mare număr de soluri în diferite lichide, cu constante dielectrice mai mari și mai mici, însă pe baza proprietăților solurilor obținute de el nu s'a putut trage concluzia asupra existenței unei relații simple între stabilitatea solului și constanta dielectrică a mediului.

In tab. 55 sunt date stabilitățile solurilor de Pt în diferite medii: din această tabelă se vede că acetații de amil și de etil, cu toate că au o constantă dielectrică mică, dau sisteme stabile, în timp ce alcoolul metilic sau etilic, cu o valoare mare a constantei dielectrice, formează sisteme nestabile.

Tabela 55

Stabilitatea solurilor de Pt în diferite medii

Soluri stabile	D	Soluri nestabile	D
acetatul de amil	4,81	eter	4,37
acetatul de etil	6,11	cloroform	5,20
alcoolul amilic	15,90	alcool metilic	35,40
alcoolul butilic	18,90	alcool etilic	28,8
alcoolul propilic	22,50		
apa	81,70		

Din datele tabelei 55 se vede că numai valoarea constantei dielectrice nu poate caracteriza stabilitatea sistemului. S'au făcut încercări de a corela și alte însușiri ale sistemelor coloidale cu constanta dielectrică. Wo. Ostwald [2]) a găsit că îmbibarea cau-

1) Wo. Ostwald K. Z. 29, 100 (1921).
2) Wo. Ostwald, K. Z. 45, 331 (1928).

Scanned with OKEN Scanner

ciucului în solvenţi organici este cu atât mai mare, cu cât este mai mică constanta dielectrică a solvenţilor. Totuşi şi aici s'au găsit multe excepţii. Cercetând influenţa constantei dielectrice nu s'a putut constata o corespondenţă perfectă între constanta dielectrică a mediului şi proprietăţile sistemului coloidal la toţi compuşii organici în general, aşa cum s'a putut face la compuşii organici în serii omoloage.

Lipsa unei relaţii generale cu constanta dielectrică şi găsirea acestei relaţii în seriile omoloage este pe deplin explicabilă. Aceasta pentrucă constanta dielectrică este o mărime care depinde de însuşirile materiei care formează atomii, radicalii şi de ordinea distribuirii lor în moleculă; în cazul seriilor omoloage se produce o simplă mărire a moleculei cu un radical anumit, de ex. CH_2, care complică treptat molecula şi schimbă proprietăţile ei fizice într'o direcţie anumită. In acest caz se observă o relaţie netă între stabilitatea solului şi valoarea constantei dielectrice.

Polaritatea moleculelor comunică întregului corp (dielectric) însuşiri speciale şi se poate vorbi despre polarizarea lui electrică căci moleculele asimetrice, din cauza câmpurilor de forţe asimetrice din jurul lor şi deasemenea sub acţiunea câmpului exterior, se orientează într'un mod determinat. O asemenea orientare se observă şi în jurul particulelor coloidale. Deaceea valoarea polarizaţiei dielectrice a mediului poate fi un indiciu pentru stabilitatea sistemului coloidal.

Astfel, polarizarea totală P a dielectricului se compune din două părţi: 1)P' — polarizarea, determinată de deplasările din molecula însăşi, provocate din exterior prin aplicarea unui câmp (de ex. electric); ea se numeşte **polarizare de deplasare** sau **polarizare electronică** şi nu depinde de temperatură; 2)P''—efectul acţiunii câmpului exterior sau al câmpurilor interioare asupra dipolilor constanţi — **polarizarea de orientare** a moleculelor. Această polarizare depinde de temperatură, căci mişcările dipolilor sub influenţa temperaturii distrug această polarizare a dielectricului.

Astfel, valoarea totală a polarizaţiei:

$$P = P' + P'' \qquad (132)$$

unde

$$P = \frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\delta}\ ;\ P' = \frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} \cdot \frac{M}{\delta}\ ;$$

$$P'' = \frac{4\pi}{9} \quad \frac{N}{k} \cdot \frac{\mu^2}{T} \qquad (133)$$

unde n_0 este indicele de refracţie, extrapolat pentru o undă infinit de lungă, $N=6{,}06.10^{23}$ (cifra lui Lohschmidt), $k=1{,}37.10^{-16}$ (constanta lui Bolzman).

Folosind ecuaţia (133) se poate determina mărimea dipolmomentului în masa de lichid, care va fi diferită de dipolmomentul moleculei izolate. In acest caz, fenomenul este mult mai complex. Datorită apropierii moleculelor învecinate se produce o variaţie în câmpul electric al moleculei; înafară de aceasta, din cauza polimerizării şi asociaţiei, moleculele dipolice se pot mări sau micşora. Vom denumi un asemenea dipolmoment, **dipolmomentul de masă**, şi-l vom nota cu $[\mu]$:

$$(\mu)^2 = \frac{9\,k}{4\pi N} \cdot T \left[\frac{D-1}{D+2} \cdot \frac{M}{\delta} - \frac{n_0^2 - 1}{n_0^2 + 2} \cdot \frac{M}{\delta} \right] \qquad (134)$$

Particula coloidală, găsindu-se printre moleculele lichidului polar, le orientează în jurul ei, creând un înveliş care determină stabilitatea solului; stabilitatea învelişului trebue să depindă la rândul său de mărimea dipolmomentului $[\mu]$.

Pe baza cercetărilor lui Svedberg [1]) ş. a., Wo. Ostwald [2]) a găsit următoarea relaţie: toate mediile de dispersiune stabilizante au un moment mare (dela 1,53 până la $2{,}70.10^{-18}$), iar cele nestabilizante au un moment mic (dela 1,10 până la $1{,}43.10^{-18}$), iar constanta dielectrică poate fi şi mare şi mică.

Astfel, de ex., eterii cu o constantă dielectrică mică, dar cu un moment mare (dela 1,74 până la $1{,}8.10^{-18}$) sunt stabilizatori, în timp ce alcoolii, care au o constantă dielectrică mare, dar un moment mic, nu sunt stabilizatori. Svedberg obţinea organosoluri stabile la temperaturi joase; la ridicarea temperaturii stabilitatea se micşora şi se producea coagularea, ceeace arată că importanţa cea mai mare o are în acest caz polarizarea orientării

$$P'' = \frac{4\pi}{9} \cdot \frac{N}{k} \cdot \frac{\mu^2}{T}, \qquad (135)$$

a cărei valoare variază invers proporţional cu temperatura absolută.

Dacă distanţa între dipoli este într'atât de mare încât câmpurile lor de forţe nu se influenţează reciproc (ceeace se observă la gaze rarefiate sau la soluţii diluate în solvenţi cu polaritate

---

1) Th. Svedberg, K. Z. I, 161, 229, 259 (1906); 2, 142 (1907).
2) Wo. Ostwald, K. Z. 45, 114 (1928).

redusă, de ex. hidrocarburi) atunci avem de a face cu dipolmomentul μ al moleculelor separate. Valoarea acestui moment capătă o mare importanţă dacă organosolului i se adaugă o cantitate mică de substanţă ale cărei molecule au un μ mare; atunci dipolii puternici adăugaţi se adsorb pe particula coloidală, se orientează în jurul ei şi formând un înveliş, o stabilizează. Ostwald dă exemple de asemenea stabilizări din lucrările citate ale lui Svedberg.

Trebue menţionat că prin adăugarea la organosol a unei substanţe stabilizante (acid benzoic) se observă un optim de concentraţie a substanţei adăugate, care dă o stabilitate maximă.

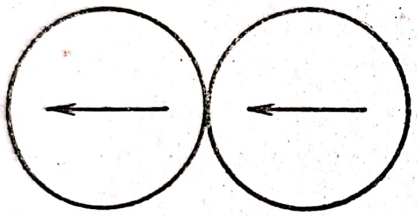


Fig. 123. — Asociaţia dipolilor cu creşterea dipolmomentului.

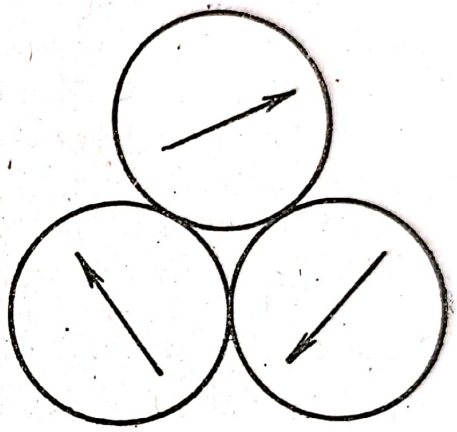


Fig. 124. — Asociaţia dipolilor cu scăderea dipolmomentului.

Acest fenomen poate fi explicat, după Debye, prin asociaţia moleculelor, care la început măreşte momentul (fig. 123), iar apoi la creşterea ulterioară a concentraţiei, asociaţia merge mai departe, formându-se molecule triple şi mai mari (fig. 124), care au momente mult mai mici, aşa cum s'a spus mai sus.

Un bun exemplu pentru acţiunea stabilizantă a dipolilor puternici îl găsim în lucrarea lui Errera [1]) la platina pulverizată electric. Solul obţinut poseda, spre deosebire de solurile lui Svedberg, o stabilitate mare, ceeace se explică prin prezenţa dipolilor puternici de H_2O şi aldehidă. La adăugarea unui mare exces (în jurul a 75% din volum) de substanţă cu molecule care au dipolmomente foarte mici sau nu le au deloc, se produce coagularea, iar acţiunea coagulantă este cu atât mai mare, cu cât este mai mică constanta dielectrică şi μ. Adăugarea de lichide cu D şi μ mare (de ex. apa, nitrobenzenul, acetona) nu produce coagularea. Wo. Ostwald [2]) dădea multă atenţie lucrării citate a

1) J. Errera K. Z. 32, 240 (1923).
2) Wo. Ostwald, K. Z. 45, 331 (1928).

lui Errera, oprindu-se, în special, asupra proprietăților alcoosolurilor obținute, de HgS și CuS. Aceste soluri se obțin ca rezultat al reacției chimice care are loc la acțiunea hidrogenului sulfurat asupra unei soluții alcoolice de cianură mercurică, care conținea, bineînțeles, ca impurități, electroliți. Solurile posedau o mare stabilitate, se deosebeau mult de solurile de platină prin capacitatea de a coagula la adăugarea unei mari cantități de neelectrolit cu μ mic (și constantă dielectrică mică). In timp ce solurile de Pt coagulează cu atât mai bine, cu cât se adaugă mai mult coagulant (de ex. C_6H_6, solurile de sulfuri au o concentrație optimă (aprox. 70% din volum), care provoacă coagularea. Acest fenomen nu concordă cu supoziția generală că adăugarea de substanțe cu o constantă dielectrică mai mică decât a solventului (C_2H_5OH) contribue la coagulare. Explicația inflexiunii curbei de coagulare trebue căutată în variația proprietăților mediului de dispersiune. Aceasta nu poate fi explicat numai prin variația constantei dielectrice a mediului, căci valoarea constantei dielectrice a amestecului nu are un minim.

Dacă se observă variația polarizării la amestecarea alcoolului cu benzenul, atunci, aplicând metoda amestecurilor a lui Debye se poate calcula valoarea polarizației dielectrice P_2, care revine componentei cu un dipolmoment mare după ecuația:

$$P_{1,2}=\frac{D-1}{D+2}\cdot\frac{C_1 M_1+C_2 M_2}{\delta_{1,2}}=C_1 P_1+C_2 P_2 \qquad (136)$$

aici $P_{1,2}$ este valoarea polarizației dielectrice a amestecului, calculată din datele experimentale pentru D — constanta dielectrică a amestecului, M_1 și M_2 greutățile moleculare ale componentelor, $\delta_{1,2}$ densitățile amestecului și C_1 C_2 — numărul de molecule ale componentelor din amestec, C_1+C_2 fiind egal cu 1. Mărimea P_1, în cazul unui lichid nepolar (cazul nostru) este o mărime constantă; deci, pentru a doua componentă, vom avea:

$$P_2=\frac{P_{1,2}-C_1 P_1}{C_2}.$$

Pe baza măsurătorilor lui Philip [1]) se obțin valori pentru P_2 și $P_{1,2}$. Reprezentându-le grafic se vede clar maximul pentru polarizația alcoolului între 33 și 35% (compoziția molară) și a amestecului $P_{1,2}$ între 60-70% (compoziție molară) C_2H_5OH, în timp ce pentru coagularea alcoosolului de HgS concentrația

1) P. Debye, Handbuch der Radiologie 6, 631 (1925).

optimă se găseşte între 33-35% (compoziţie molară) (pentru adausul de hexan C_6H_6). De aici se vede clar, că dipolii puternici ai alcoolului au produs coagularea sulfurii. Wo. Ostwald explică acest fenomen prin aceea că în prezenţa dipolilor puternici se observă un antagonism între dipoli şi electroliţii solului, a căror adsorbţie pe suprafaţa particulei îi conferea stabilitate. Din lucrările lui Angelescu şi Comănescu [1]) asupra adsorbţiei acidului picric dintr'un amestec de C_2H_5OH—C_6H_6 pe cărbune se vede că, într'adevăr, în acest caz adsorbţia scade. Şi aici se observă un optim de adsorbţie la 36% (compoziţie molară). Mecanismul fenomenului se reprezintă în modul următor: avem o particulă coloidală de sulfură, care are o sarcină, datorită peliculei de adsorbţie formate, ce nu trebue privită ca un dublu strat solid, ci ca nori ionici difuzi după concepţia lui Gouy şi în sensul norilor polari ai lui Debye-Hückel, care se formează în jurul ionului. Astfel, în jurul norului ionic al micelului se concentrează, orientându-se şi menţinându-se, un nor din dipoli C_2H_5OH, dipolii putând pătrunde în învelişul ionic. Astfel se obţine o particulă solvatată, înconjurată de un înveliş ionic-polar, care se găseşte în echilibru cu toată soluţia înconjurătoare. Adăugarea unui solvent nepolar, creând dipoli puternici ai alcoolului, distruge echilibrul format, distruge învelişul ionic-polar, având ca rezultat coagularea particulei.

Adăugarea de neelectrolit cu dipoli puternici produce deasemenea coagularea; la anumite concentraţii medii există un optim de coagulare, care corespunde minimului de adsorbţie. Inafară de aceasta, se observă şi un al doilea optim de coagulare. Este clar că aici fenomenul e mai complex, dar deasemenea explicabil prin acţiunea reciprocă între dipoli şi ionii electrolitului, prin mărirea sau micşorarea lui la diluare şi prin crearea în jurul particulei a unui înveliş ionic-polar lichid, care o stabilizează.

6. COLOIZII DE PROTECŢIE

Solurile anorganice ce se obţin, au deobicei un caracter mai mult sau mai puţin hidrofob, adică stabilitatea lor depinde în primul rând de sarcina electrică; totuşi trebue menţionat că aceste soluri pot fi la rândul lor clasificate după hidrofilia lor, care deşi slabă, este totuşi vizibilă în ordinea următoare : metale

1) E. Angelescu, N. V. Comănescu K. Z. 44, 288 (1928).

< sulfuri < soluri electropozitive ale hidraţilor metalici < soluri electronegative ale hidraţilor metalici obţinute în prezenţa compuşilor oxigenaţi.

Această serie poate suferi unele modificări, în funcţie de metoda de preparare şi purificare a solurilor. De ex., hidrosolurile foarte bine purificate de oxid de fier au, după Thiessen, un caracter de soluri puternic hidrofobe şi sunt asemănătoare după proprietăţile lor cu hidrosolurile metalelor.

Solurilor hidrofobe li se pot conferi proprietăţile celor hidrofile, modificând suprafaţa particulelor prin formarea pe aceasta a unui strat (de adsorbţie) de sol hidrofil, puternic dispersat. Din aceste soluri fac parte, în special, mulţi coloizi organici reversibili.

Astfel de coloizi care conferă stabilitate solurilor hidrofobe (sau, în general, liofobe) poartă denumirea de coloizi de protecţie şi se aplică actualmente pe scară foarte mare la obţinerea solurilor stabile, care sunt adesea necesare pentru scopuri practice, de ex. la prepararea multor hidrosoluri întrebuinţate în medicină (argint, plumb, etc.). Intrebuinţarea coloizilor de protecţie în practica chimiei coloidale a fost introdusă de Meyer şi Lottermoser [1]) şi studiată de Zsigmondy [2]). După concepţia lui Zsigmondy particula solului protejat are următorul aspect: pe suprafaţa particulei liofobe, care reprezintă nucleul micelului, se formează prin adsorbţie un strat de coloid de protecţie. Acest strat este liotil şi face ca tot micelul să fie liofil, adică să fie capabil de a forma în jurul său un strat lichid. Inafară de aceasta, particula apărată posedă un potenţial care este un factor suplimentar de stabilitate. Conform schemei indicate pentru particula protejată rezultă că volumul ei trebue să fie mai mare decât al particulelor neprotejate. Experienţele efectuate au arătat o mărire de volum, ceeace a confirmat schema de protecţie descrisă mai sus [3]).

Stratul de coloid de protecţie pe suprafaţa particulei liofobe este deobicei mult mai mic decât particula protejată. De ex. la protecţia hidrosolului de aur [4]) cu particule cu diametrul de 25 m μ , stratul protector de gelatină avea o grosime de aprox. 0,8 m μ.

Stabilitatea solurilor se manifestă, după cum ştim, prin capacitatea lor mai mare sau mai mică de a rezista la coagulare

---

1) E. Meyer u. A. Lottermoser, J. prakt. ch. (2) 56, 242 (1897).
2) R. Zsigmondy, Z. analyt. ch. 40, 697 (1901).
3) S. Menon, D. Shivastava u. M. Prasad, K. Z. 38, 242 (1926).
4) R. Zsigmondy u. P. Thiessen, Das Kolloide Gold (1926) pag. 175.

Scanned with OKEN Scanner

în prezența electroliților; deaceea gradul de protecție poate fi determinat, cercetându-se capacitatea de coagulare a solului protejat sub acțiunea diferitelor substanțe.

Pentru determinarea gradului de protecție, Zsigmondy a folosit sensibilitatea solului roșu de aur, obținut prin reducere cu formalină. Inceputul coagulării se observă ușor după schimbarea coloratiei din roșie în violetă. Pentru aceasta se iau 10 cmc. de sol roșu de aur și se determină ce cantitate minimă (în miligrame) de coloid de protecție trebue adăugată, pentru a împiedica trecerea coloratiei roșii a solului de Au în cea violetă, la adăugarea unui cm^3 de soluție NaCl de 10%. Această valoare a fost denumită de Zsigmondy „cifra de aur".

Tabela 56

Cifrele de aur
(după Zsigmondy)

Coloidul de protecție	Cifra de aur	Mărimea inversă
gelatina și alte feluri de cleiuri . . .	0,005—0,001	200—100
clei de pește	0,01—0,02	100—50
caseina	0,01	100
gumă arabică	0,15—0,25	6,7—4
oleinat de Na	0,4—1	2,5—1
tragant	cca 2	cca 0,5
dextrina	6,20	0,17—0,05
amidon din cartofi	cca 25	cca 0,04
acid silicic (coloidal)	∞	0

In tab. 56 sunt date valorile cifrelor de aur pentru o serie de coloizi de protecție; din acest tabel se vede că o protecție foarte bună dă gelatina și una mult mai proastă — amidonul. Acțiunea de protecție poate fi exprimată în locul cifrelor de aur și prin valori inverse. In acest caz, cifra de aur inversă este cu atât mai mare, cu cât este mai mare acțiunea de protecție.

Cifrele de aur determină bine proprietățile de protecție ale hidrosolurilor; totuși, trebue reținut că nu există un paralelism complect în protecția diferitelor soluri hidrofile cu unii și aceiași coloizi.

Scanned with OKEN Scanner

Inafară de cifra de aur, în practică au fost introduse cifrele de argint, de fier (Fe_2O_3) [1] etc. [2].

Un coloid de protecţie poate fi caracterizat prin cifra de aur. Windisch şi Bermann, folosind cifra de fier, au efectuat cercetări asupra coloizilor din bere şi au arătat care coloizi contribue la spumegarea ei.

In practică, acţiunea protectoare a fost introdusă de Paal [3] care a găsit că produsele de degradare a albuminei din ou sub acţiunea alcaliilor asupra acesteia (sărurile de sodiu ale acidului lizalbinic şi protalbinic) sunt buni coloizi de protecţie. Prin reducerea unui metal în prezenţa unui sol de protecţie a fost preparată o serie de hidrosoluri metalice, dintre care un mare interes îl prezintă hidrosolul de argint, ca un medicament preţios, purtând denumirea de colargol (patentat în anul 1902).

Stabilitatea acestui coloid este atât de mare, încât el poate fi complect uscat, iar praful strălucitor astfel obţinut se disolvă uşor în apă, formând din nou un sol stabil.

Numărul de preparate obţinute cu ajutorul protecţiei este extrem de mare. A. F. Gherasimov [4] şi colaboratorii lui, au preparat cu ajutorul lichidului lui Paal hidrosoluri protejate stabile de Sb, Cu, Bi, Ag.

Inafară de lichidul lui Paal se întrebuinţează foarte des pentru acţiunea de protecţie gelatina, hidrosolul de Pb pulverizat electric [5] şi o serie de alte soluri organice [6].

Coloizi de protecţie sunt cleiul vegetal [7], pectina [8].

Inafară de coloizii organici de protecţie, există şi coloizi anorganici: cunoscuta purpură a lui Cassius este un hidrosol de aur protejat cu acid stanic. Gutbier şi numeroşii lui colaboratori

---

1) W. Windisch u. V. Bermann, Wochenschr. Brauer 37, 129 (1920).
2) Wo. Ostwald, K. Beih. 10, 234 (1919).
3) C. Paal, Ber. 35, 2195, 2206 (1902); 59, 874, 877 (1925).
4) A. F. Gherasimov, Lucr. inst. chimico-farm. N.T.O. VNITO, Nr. 180 (1926).
5) H. S. Keelan, R. B. Smith u. W. Christiansen, J. Ann, Pharm. Assoc. 18, 586 (1929).
6) O descriere destul de amănunţită a metodelor de protecţie se găseşte în cartea lui Lottermoser: Das Arbeiten mit Schutzkolloiden, Abderhaldens Handbuch.
7) A. Gutbier, K. Z. începând dela 1916-1924; B. G. Zaprometov şi F. Nurmuhamedov, Koll. J. 6, 705, 839 (1940).
8) E. Sauer u. K. Sanzenbacher, K. Z. 79, 55 (1937).

Tabela 57

Acțiunea protectoare a coloizilor

(după Reitstötter)

Coloidul de protecție	Protejează deosebit de bine următoarele soluri:
albumina	Au, Pt, Ag, săruri de Hg, Cu, Pb, Sn, Al, Mo, W.
amilodextrina	SiO_2
caseina	Ag, Cu, Hg, HgI.
dextrina	Ag, Hg.
gelatina	Pt, Au, Ag și halogenurile lor, HgS, Hg, HgO, S,
gumă arabică	metale platinice, Hg, HgS, Cu, WO_3, S, grafit, Cr_2O_3, MoO_3.
cauciucul	organosolurile de Pb, Cu.

au studiat acțiunea de protecție a acidului stanic și titanic asupra unui mare număr de metale și au obținut soluri protejate stabile, pe care le-au denumit purpure. Asemenea purpure au fost obținute cu Pb, Se, Fe, Au, Cu, Ru, Bi, Sb [1]).

Nu numai hidrosolurile pot fi protejate, ci, în general, toate liosolurile. Prin pulverizarea electrică în lichide organice se pot obține, de ex., soluri stabile, protejate de solul liofil de cauciuc. Prin această metodă s'au obținut în hexan soluri de Mg, Zn, Pb, Sn, Cu, Fe, alamă [2]); coloizi de protecție sunt și eterii celulozei.

Acțiunea de protecție a coloizilor este în funcție de natura chimică a substanței din care e făcut solul (tab. 57).

1) A. Gutbier, Z. anorg. ch. 151, 153, 1920); 160, 28, 48 (1927); 162, 87, 101 (1927); 164, 274, 281, 287 (1927); 169, 264 (1928); Ber. 59, 1232 (1926).

2) E. Berl K. Barth u. k. Winnacker, Z. phys. ch. 154, 298, (1928).

XXIV. METODE PENTRU PURIFICAREA SOLURILOR

1. DIALIZA ŞI ULTRAFILTRAREA

Sistemele coloidale, atât artificiale cât şi naturale, conţin întotdeauna impurităţi formate din substanţe cristaline solubile.

Chiar în primele lucrări s'au făcut numeroase încercări de a elimina aceste impurităţi din sistemul coloidal. Actualmente s'a clarificat că o anumită cantitate din aceste adausuri este necesară pentru stabilitatea solurilor — ele sunt **stabilizatori** — dar excesul trebue întotdeauna îndepărtat. Această îndepărtare, şi în consecinţă purificarea coloidului, se realizează cu ajutorul **dializei** printr'o membrană semipermeabilă.

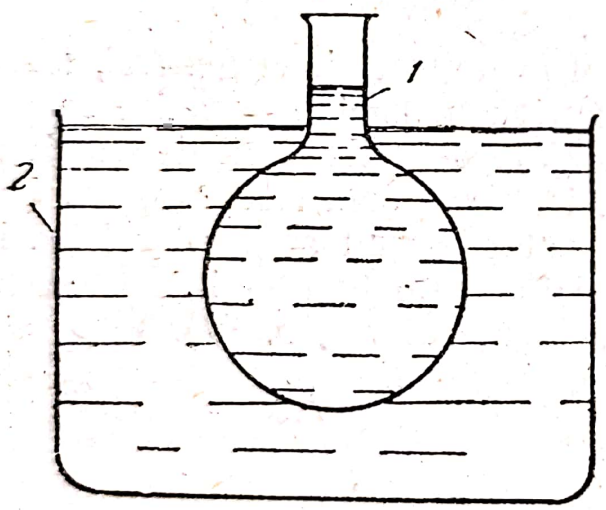


Fig. 125. — Dializor. 1. vas din membrană cu solul; 2. pahar cu solvent.

Dializa constă din următoarele: se prepară un sac dintr'o membrană, se umple cu solul respectiv şi se plasează într'un vas cu solvent, aşa cum este indicat în fig. 125, unde 1 reprezintă vasul făcut din membrană cu solul şi 2 — paharul cu solvent. Cristaloizii care se găsesc în vasul 1 trec liber prin pereţii membranei în solventul, care se găseşte în paharul 2 şi solul se eliberează de impurităţile cristaloide. Inlocuind lichidul din pahar cu unul proaspăt, se poate duce purificarea până la gradul dorit. Un astfel de aparat se numeşte **dializor**.

Unul dintre primii cercetători care au folosit dializorul a fost Graham; ca membrană, el utiliza o băşică animală. Actualmente, membrana cea mai întrebuinţată este o peliculă de colodiu, introdusă în practica de laborator de Duclaux [1]) şi de autor, independent unul de altul.

---

1) J. Duclaux, K. Z. 3, 126 (1908).

Scanned with OKEN Scanner

Prepararea unei asemenea membrane este extrem de simplă şi din acest motiv toate laboratoarele lucrează cu astfel de dializori. Pentru confecţionarea unui vas din colodiu se ia, fie un balon obişnuit, dacă e nevoie de un recipient mare, fie o eprubetă; acestea se spală bine şi se usucă. Apoi se toarnă în balon (eprubetă) o soluţie farmaceutică obişnuită de colodiu în astfel de cantităţi, încât prin învârtire să se poată uda bine interiorul pereţilor şi gâtul. Apoi, învârtind balonul, acesta se întoarce cu fundul în sus, pentru ca excesul de colodiu să se scurgă într'un vas dinainte pregătit şi balonul se pune pe un stativ. După ce s'a scurs excesul de colodiu, în urma evaporării alcoolului şi eterului va rămâne pe pereţii balonului un strat subţire de colodiu uscat, iar la gâtul balonului — picături întărite de colodiu. Apoi pelicula se taie foarte aproape de gâtul balonului şi ţinându-se picăturile uscate se desface pelicula uscată de marginea gâtului. In orificiul format se toarnă apă dintr'o pipetă, care, trecând între pereţii balonului şi membrană, separă pelicula de sticlă; astfel pelicula poate fi scoasă sub formă de sac care are forma vasului în care a fost preparată. In gâtul sacului de colodiu se introduce un tub larg de sticlă care se leagă sau se lipeşte de sac. Dacă trebue preparate plăci de colodiu, atunci soluţia de colodiu se toarnă, fie pe o sticlă plană curată, fie pe suprafaţa mercurului şi se lasă să se usuce.

Inafară de colodiu se mai întrebuinţează pelicule de gelatină, cauciuc, celofan ş. a.

A fost propus un mare număr de dializori. Mulţi dintre ei sunt cu agitare mecanică, iar în alţii se creează o suprafaţă mare şi curenţi de lichide.

Membranele pot fi întrebuinţate înafară de dializă şi la filtrare. In acest caz, particulele coloidale rămân pe filtru, iar în filtrat trece solventul cu cristaloizii. Asemenea filtre pentru coloizi se numesc **ultrafiltre;** ele au fost introduse în practică de Bechhold (1907). Pentru accelerarea filtrării se utilizează presiunea.

Ultrafiltrul cel mai simplu poate fi un săculeţ de colodiu confecţionat într'o eprubetă după metoda descrisă mai sus: fixându-l de un tub de sticlă se pot ultrafiltra soluri, datorită presiunii aerului comprimat în tub.

S'a spus mai sus că membranele nu lasă să treacă particulele coloidale, dar aceasta n'a fost decât o supoziţie generală. In realitate, sistemele coloidale pot avea diferite grade de dispersiune şi micelii coloidali pot să se apropie prin dimensiunile lor de dimensiunile moleculelor. Astfel, solurile înalt disperse vor trece prin porii diafragmei, iar cele mai puţin disperse vor fi oprite pe ultrafiltru. Folosind ultrafiltrele, se pot împărţi solurile după gradul lor de dispersiune.

Variind concentraţia soluţiei de colodiu, se pot obţine filtre de diferite porozităţi. Soluţiile mai diluate dau ultrafiltre mai poroase; aceasta se vede bine din datele indicate în tab. 58.

Scanned with OKEN Scanner

Nu este greu de preparat filtre de hârtie imbibate cu colodiu [2]). Pentru aceasta se introduce într'o soluţie de colodiu comercial un filtru de hârtie, se lasă să se scurgă excesul de soluţie, iar apoi filtrul se usucă şi se spală cu apă. Pentru obţinerea unor ultrafiltre mai dese procesul de preparare şi uscare se repetă de trei ori.

Tabela 58

Porozitatea ultrafiltrelor[1])

Concentraţia coloidului în %	Dimensiunea porilor în mμ
2,5	170—200
4,0	30—36
6,0	18

In funcţie de permeabilitatea membranelor, aceste filtre reţin sau lasă să treacă în mod diferit hidrosolurile, ceeace se vede din tab. 59, unde se arată procentul de colodiu în soluţia din care este făcut filtrul.

Tabela 59

Permeabilitatea membranelor ultrafiltrelor

(după Bechhold)

Sistemele disperse	Caracteristica membranelor în % de colodiu în soluţia iniţială		Dimensiunile particulelor reţinute în mμ
suspensii şi soluri fine după Bredig . . .	sunt reţinute		44
soluri = Fe (OH)$_3$ şi As$_2$S$_3$ şi colargolul după Heydns . . .	trec	sunt reţinute	40
gelatina, hemoglobina şi solul de aur de 4 mμ	trec	sunt reţinute	4—20

Permeabilitatea creşte odată cu creşterea conţinutului de apă în soluţia de colodiu [3]). In mod analog influenţează adău-

1) G. Jander u. J. Zakowski, Membranfilter, Cella und Ultrafilter, Leipzig, 1929.
2) G. L. Abchin şi S. N. Lipatov, Koll. J. 1, 571 (1935); 2,85 (1935).
3) G. Walpole, Bioch. J. 9,284 (1916).

garea de alcool și acetonă, în timp ce mărirea concentrației de eter și alcool amilic micșorează porozitatea [1]).

Uscarea filtrului coloidal înainte de spălare îi micșorează porozitatea.

Pentru prepararea ultrafiltrelor se pot întrebuința, înafară de colodiu, filtre de hârtie imbibate cu gelatină și fixate cu o soluție de formalină de 2—4%.

Membranele și ultrafiltrele bune trebue să aibă porii de același diametru, ceeace nu se realizează întotdeauna în practică [2]).

Pentru lucrul la presiuni înalte nu sunt bune filtrele obișnuite din pelicule, din cauza slabei lor rezistențe. In acest caz membranele se precipită pe vase poroase de porțelan; filtrele astfel preparate rezistă la presiuni până la 100 atm.

Asupra ultrafiltrării și dializei influențează sarcina electrică a filtrelor [3]). Aproape toate filtrele sunt încărcate electronegativ; deaceea solurile electropozitive nu trec, sau trec greu, iar cele electronegative trec mai ușor. In porii filtrului se produce o descărcare reciprocă, o coagulare și astupare a porilor, micșorându-se astfel în mod simțitor, permeabilitatea filtrului. Membranele încărcate negativ sunt mai permeabile pentru cationi; membranele încărcate pozitiv sunt mai permeabile pentru anioni. O asemenea influență asupra ionilor o arată numai membranele dese (Michaelis).

Pe baza celor spuse e ușor de înțeles următoarea experiență: într'un dializor coloidal se toarnă apă distilată cu o picătură de metilorange și se plasează dializorul într'un vas cu o soluție 0,1N HCl. Nici după trecerea câtorva zile, nu se observă în vas vreo reacție acidă. Dacă în dializor se introduce în loc de apă o soluție 0,1N de KCl, în dializor se va observa curând o reacție acidă. Membrana de colodiu încărcată electronegativ nu lasă să treacă ionii Cl^-, care rețin lângă ei electrostatic ionii H^+. In cazul când de o parte a membranei se găsește HCl, iar de cealaltă parte KCl, ionii H^+ și K^+ își pot schimba locul, prin difuziune, fără să pună în mișcare ionii Cl^-. Acțiunea de reținere a membranei de colodiu asupra anionilor poate fi observată și prin

---

1) O. Risse, Pflueger Arch. 212, 375, 685 (1926); J. Farmer, J. Biol. Ch. 32, 447 (1917); A. H. Eggert, J. Biol. Ch. 203 (1921).

2) Despre heteroporozitatea membranelor și porozitatea lor, vezi A. Dumanschi și E. Strucova, J. R. F. H. O. 61, 381 (1929); A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia, J. R. F. H. O. 61, 1243 (1929).

3) S. P. Kramer, J. gen. physiol. 9, 811 (1926); L. Michaelis și P. Rona, Ghid de laborator pentru chimia coloidală, M. 1933.

Scanned with OKEN Scanner

următoarea experiență: la limita de atingere a două soluții de KCl de diferite concentrații, nu se observă un potențial de difuziune, căci viteza de deplasare a ionilor K^+ și Cl^- în apă este aceeași. Dacă soluțiile se despart printr'o membrană de colodiu, atunci se observă un potențial, care este mai mare la soluția mai diluată decât potențialul soluției mai concentrate.

La operațiunile cu organosoli, filtrele coloidale nu sunt utilizabile, căci ele se distrug în lichidele organice. In acest caz se poate lucra cu filtrele din băşică de peşte şi din cauciuc subțire sau cu filtre preparate prin precipitarea electrolitică a nichelului metalic pe o placă subțire de nichel[1]). Filtrele de nichel permit să se lucreze cu solvenți organici și la temperatură ridicată.

In general se poate spune că ultrafiltrele, în funcție de modul lor de preparare, posedă permeabilități diferite, și folosindu-le, se poate: 1) separa un sol de substanțele solubile — aceasta este cea mai comună aplicație a ultrafiltrelor; și 2) separa un sistem cu diferite grade de dispersiune în fracțiuni monodisperse și determina aproximativ dispersiunea acestor fracțiuni.

Tabela 60

Dimensiunea particulelor (în μ) reținute de site, filtre și ultrafiltre

Tipurile de filtre	Dimensiunea particulelor reținute în μ
Sită metalică	250
Sită din păr	33
Filtre din sticlă Jena:	
Nr. 1	100—110
Nr. 2	50—40
Nr. 3	20—30
Nr. 4	5—10
Hârtie de filtru	
Nr. 1450	4,8
Nr. 598	3,3
Nr. 597	2,9
Nr. 602	2,2
Nrí 566	1,7
Nr. 602 (extra)	1,5
Lumânarea lui Chamberlain	0,4—0,2
Ultrafiltre	0,003—0,001

1) J. Manning, J. Ch. Soc. London, 1127 (1926).

Scanned with OKEN Scanner

Folosind ultrafiltrarea se poate, pe de o parte, concentra un sol și avea astfel o noțiune despre mediul intermicelar, căci ionii care se găsesc în echilibru în complexul ionogen nu se ultrafiltrează, iar pe de altă parte, se poate spăla solul pe ultrafiltru, purificându-l. In acest caz structura solului se schimbă, datorită micșorării cantității de peptizator. Actualmente ultrafiltrele sunt întrebuințate în biologie. Această metodă începe să pătrundă și în tehnică, pentru purificarea sucurilor și soluțiilor de substanțele coloidale.

In concluzie, vom indica date comparative (tab. 60), referitoare la filtre și ultrafiltre, care permit să se clasifice sistemele disperse [1]).

Particulele reținute indicate în tabelul 60 sunt echivalente cu particulele sferice (despre razele echivalente ale particulelor vezi Cap. II). Interspațiile capilare ale membranelor nu sunt tuburi rotunde; deschiderea lor poate fi adesea de diferite forme, foarte sinuoase, îngustându-se sau lărgindu-se în parcursul lor.

Diametrele porilor membranelor sau filtrului au foarte rar aceleași dimensiuni; deobicei dimensiunile porilor oscilează, câteodată chiar în limite destul de largi.

La fel cum se face analiza polidispersă a suspensiilor se poate face și analiza porilor și da caracteristica membranelor [2]).

2. ELECTRODIALIZA

Pentru purificarea solurilor este foarte practică electrodializa [3]), propusă în ultimul timp, a cărei schemă este reprezentată în fig. 126. Solul impurificat cu electroliți se pune între membranele 1, 2. Intre aceste membrane și pereții vasului se toarnă apă, în care se introduc electrozi. La trecerea curentului se produc două procese: electroosmoză și transport de ioni. La primul proces se transportă tot lichidul cu neelectroliții disolvați în el, iar la al doilea se transportă ionii. Sarcina membranei asupra transportului ionilor are influență: astfel în ca-

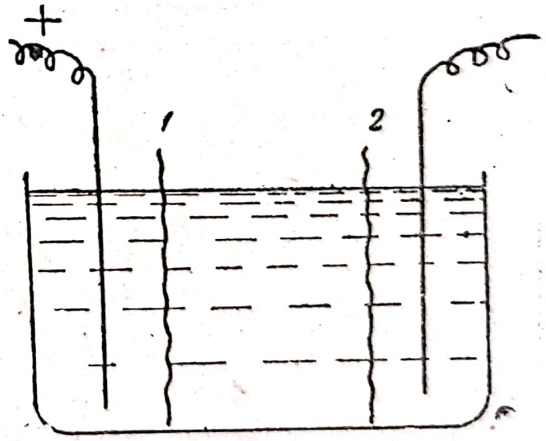


Fig. 126. Schema unui electrodializor. 1, 2. membrane.

1) R. Liesegang, Kolloidchemische Technologie 10, Leipzig, 1927, Despre teoria filtrării vezi W. Siegel (trad.) GONTI, (1939).

2) A. Dumanschi și E. P. Strucova, J. R. F. H. O. 61, 381 (1929); A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia, J. R. F. H. O. 61, 1243 (1928).

3) Privire generală C. Dhère, K. Z. 41, 243 (1927); J. Reitstötter, Elektroforese, Elektroosmose, Elektrodialyse în Flüsigkeiten, Dresden, 1931.

zul membranelor electronegative se reţin anionii, din care cauză solul devine acid; în cazul membranelor electropozitive (din albumine) se reţin cationii şi solul devine alcalin.

E dela sine înţeles că o asemenea variaţie a neutralităţii nu este întotdeauna de dorit.

Cu ajutorul electrodializei se pot obţine soluri organice; gelatină, agar. Agarul astfel purificat are o reacţie puternic acidă.

Electrodializa s'a răspândit foarte mult în lucrările biologice şi a început să fie aplicată pe scară mare în tehnică, căci prin electrodializă purificarea se produce mult mai repede, decât prin dializa obişnuită.

Scanned with OKEN Scanner

XXV. INFLUENȚA RECIPROCĂ A SOLURILOR

La amestecarea solurilor se produc fenomene foarte complexe, atât fizice cât și chimice, care depind de: 1) semnul sarcinii solurilor; 2) structura complexelor ionogene; și 3) însușirile chimice ale mediului de dispersiune și ale fazei disperse.

Lucrările lui Graham conțin indicații asupra coagulării reciproce a hidrosolurilor, la amestecarea lor. Pikton și Linder (1897) au arătat că o astfel de coagulare se observă la soluri, care se deplasează diferit la electroforeză. Mai târziu, Bieltz [1]), iar apoi Billiter [2]) au menționat că la amestecarea solurilor încărcate cu electricitate de semn contrar, particulele se descarcă reciproc și, în funcție de raportul cantităților ambelor soluri, se produce o coagulare parțială sau totală, iar în unele cazuri nu se observă deloc coagularea.

Tabela 61

Coagularea solului electronegativ de As_2S_3 cu solul electropozitiv de $Fe(OH)_3$

Numărul de mg. în 10 cm³		Rezultatul amestecării solurilor	Sarcina particulelor amestecului
Fe_2O_3	As_2S_3		
0,61	20,3	Turbureală, deplasare spre anod.	−
6,08	16,6	Precipită instantaneu. O parte rămâne. Mișcare spre anod	−
9,12	14,5	Precipitare completă.	0
15,2	10,4	Precipită instantaneu. O parte rămâne. Mișcare spre catod.	+
24,3	4,14	Se turbură cu timpul. Mișcare spre catod.	+
27,4	2,07	Nu se observă schimbare. Mișcare spre catod.	+

1) W. Bieltz, Ber. 37, 1095 (1904).
2) J. Billiter, Z. phys. ch. 51, 142 (1905).

Scanned with OKEN Scanner

La anumite raporturi între solurile electropozitive şi cele electronegative se produce o coagulare totală şi rapidă, prin pierderea sarcinii particulelor. In cazul unui exces mare al unuia dintre soli se produce o încărcare parţială, iar particula complexă obţinută posedă sarcina solului în exces (tab. 61). Fig. 127 prezintă schema fenomenului descărcării unei particule negative (centrale) prin trei particule pozitive; două sarcini pozitive în exces comunică o sarcină pozitivă particulei ionice complexe, care este formată dintr'o particulă negativă şi cinci pozitive.

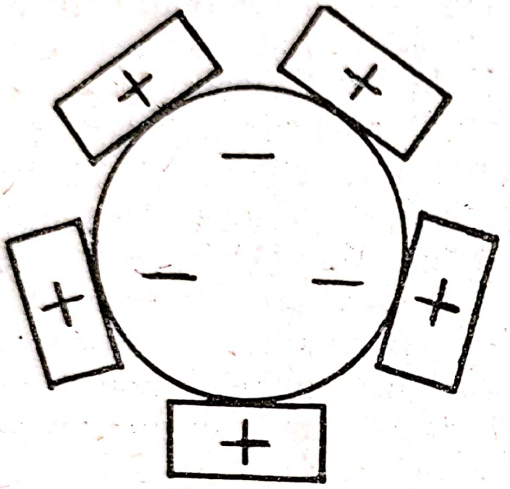


Fig. 127. — Sarcina electrică a particulelor la coagularea reciprocă a unor soluri încărcate cu electricitate de semn contrar.

Fenomenul nu se produce întodeauna în mod atât de simplu: el este adesea în legătură cu anumite reacţii chimice între corpurile dintre care este făcut mediul intermicelar şi complexele ionogene. Chimismul poate juca aici un rol primordial, aceasta se vede din faptul că pot coagula reciproc şi solurile cu aceeaşi sarcină electrică.

Astfel, Freundlich şi Natanson [1]) au studiat coagularea reciprocă a solului electronegativ de As_2S_3 cu solul negativ de S (după Oden). Primul sol este peptizat cu hidrogen sulfurat, al cărui ion S^- adsorbit, conferă particulei de As_2S_3 o sarcină negativă; al doilea sol se peptizează cu acid pentationic, al cărui ion $S_5O_6^-$ conferă şi el particulei o sarcină negativă. La amestecare, peptizatorii reacţionează unul cu celălalt după ecuaţia:

$$5H_2S + H_2S_5O_6 = 10S + 6H_2O$$

dispărând astfel ionii peptizatori, care trec în sulf nedisociabil şi apă, iar particulele solurilor îşi pierd sarcinile şi coagulează.

Thomson [2]) a studiat cazul coagulării reciproce a solului electropozitiv de hidroxid de fier cu solul electronegativ de acid silicic. S'a găsit că precipitarea cea mai bună se producea atunci când decurgeau complect reacţiile de neutralizare între peptizatorii solului de $Fe(OH)_3$ cu acid clorhidric gazos şi ai solului SiO_2 cu sodă caustică; dispariţia ionilor H^+ şi OH^- făcea ca solu-

1) H. Freundlich u. A. Natanson, K. Z. 28, 258 (1921).
2) A. W. Thomson a. L. Johnson, J. Ann. ch. Soc. 45, 2582 (1929).

Scanned with OKEN Scanner

rile să nu fie stabile, ceeace ducea la coagulare. Coagularea reciprocă a solului electropozitiv de Fe_2O_3 și a solului electronegativ de As_2S_2 este în legătură cu reacția între peptizatorii lor $FeCl_3$ și H_2S.

$$H_2S + 2FeCl_3 \rightarrow 2FeCl_2 + S + 2HCl$$

$$3H_2S + 2FeCl_2 \rightarrow 2FeS + S + 6HCl$$

După cum s'a mai spus, solurile de iodură de argint se pot prepara în așa fel încât să aibă, fie sarcini pozitive, fie negative, în funcție de excesul de $AgNO_3$ sau KI. Solul electropozitiv are ca stabilizator $AgNO_3$ iar cel electronegativ — KI.

La amestecare se produce coagularea însoțită de reacția între peptizatori [1]):

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3.$$

In cazul unui exces a unuia din soluri nu se produce coagularea. Se obține un sol stabilizat prin excesul de $AgNO_3$ sau KI, a cărui sarcină este în primul caz pozitivă, iar în al doilea, negativă. In ultimul timp s'au studiat multe cazuri de reacții chimice, ce se produc la amestecarea solurilor, putându-se chiar schimba compoziția chimică a fazei disperse. Astfel, Carghin [2]) a arătat că la amestecarea solurilor halogenurilor de argint cu solurile de As_2S_3 și Sb_2S_3 se produce o reacție care duce la formarea solului Ag_2S. O particularitate caracteristică a tuturor acestor reacții este faptul că deobicei înșeși particulele coloidale (particule disperse) nu reacționează una cu alta, ci reacționează sau stabilizatorii sau particulele cu stabilizatorii. Incă Duclaux a observat inerția particulei coloidale.

Prin fenomenul de coagulare prin descărcare reciprocă, se explică adsorbția solurilor hidrofobe de către suprafața adsorbantului, încărcată electric (caolin, cărbune, argilă, mătase ș. a.). Astfel, cărbunele electronegativ adsoarbe bine hidroxidul de fier; argila încărcată pozitiv adsoarbe hidrosolul As_2S_3.

---

1) A. Lottermoser, K. Z. 6, 78 (1920).
2) V. A. Carghin și R. Ciarnetcaia, J. F. H. 9, 461, 481 (1937).

După cum la fenomenul de coagulare reciprocă au fost observate abateri, așa și în cazul adsorbției există abateri. Vorbind despre adsorbția solurilor hidrofobe trebue reținut că acest caz de adsorbție nu se supune ecuațiilor isotermelor ce ne sunt cunoscute [1]).

1) H. Freundlich, Kapillarchemie, II, 213 (1932).

Scanned with OKEN Scanner

XXVI. ANALIZA CAPILARĂ

Se numește **analiză capilară** metoda care permite, prin folosirea proprietăților corpurilor poroase, determinarea prezenței în soluție atât a corpurilor cu caracter coloidal cât și cristalin. Această analiză este mai cu seamă calitativă, deși există încercări de a se face și determinări cantitative.

Metoda acestei analize a fost introdusă încă în anul 1906 de Goppelsroeder [1], deși Schönbaum cunoștea încă din anul 1861 unele aspecte ale acestei analize. La efectuarea analizei capilare se întrebuințează drept corp poros hârtia de filtru. Pentru caracterizarea corpului se folosește ascensiunea lichidului în capilare, viteza acestei ascensiuni, adsorbția substanței pe o suprafață și coagularea coloizilor pe pereții unui corp poros și deasemenea și evaporarea solventului.

Metoda obișnuită [2]) constă în aceea că se cufundă fâșii de hârtie de filtru cu lățimea de 1-3 cm. în vasul cu lichidul de cercetat la o adâncime de aproximativ 2 cm și, fixându-le vertical (ferind de evaporare) se observă atât viteza ascensiunii, cât și înălțimea la care a ajuns lichidul. Viteza ascensiunii este la început mare, se micșorează cu timpul și ajunge la zero atunci când se stabilește înălțimea limită. Înălțimea limită poate fi foarte mare; astfel, Salbom a observat că ascensiunea apei după 24 ore a ajuns la 60 cm.

La cercetarea soluțiilor apoase de acizi de egală concentrație s'a observat că în majoritatea cazurilor, acizii mai tari se ridică la o înălțime mai mică decât acizii mai slabi ; această regulă se aplică atât la acizii organici, cât și la cei anorganici. Soluțiile bazelor se comportă invers — bazele slabe dau o ascensiune capilară mai mică decât cele tari (Skraup).

---

1) F. Goppelsroeder, K. Z. 23, 94, 191, 312 (1909) ; 5, 52, 109, 159, 250, 305 (1906) ; 6, 42, 111, 174, 215, 268 (1910) ; Kapillaranalyse, Basel, 1906.

2) H. Schmidt, articol în R. Liesegang, Kapillarchemische Technologie, 190, Dresden, 1927.

Scanned with OKEN Scanner

In timpul trecerii soluţiei prin capilarele hârtiei se produce adsorbţia şi apa avansează mai repede decât soluţia. Fenomene foarte caracteristice de adsorbţie în timpul ascensiunii se observă la soluţiile de coloranţi. Coloranţii care se adsorb puternic au o ascensiune mică, iar solventul se urcă nestânjenit. Această metodă se foloseşte pentru determinarea culorilor în amestecuri. Cum adsorbţia este în legătură cu sarcina suprafeţei capilarelor, prezenţa electroliţilor are o mare însemnătate la analiza capilară a culorilor. Analiza capilară este foarte practică pentru determinarea sarcinii particulelor unui sol. Când suprafaţa hârtiei este încărcată negativ faţă de apă, toate particulele coagulează în capilarele hârtiei şi nu permit ca solul să se ridice în sus. Acest fenomen a fost studiat de Fichter [1]) şi colaboratorul lui, Salbom [2]). Datele indicate în tab. 62 ilustrează bine acest fenomen.

Tabela 62

Ascensiunea apei şi solului la hidrosolurile pozitive şi negative

Hidrosoluri pozitive	Înălţimea ascensiunii în cm		Hidrosoluri negative	Înălţimea ascensiunii în cm	
	apă	sol		apă	sol
oxid de cupru	25,5	0,8	aur	34,0	30,3
oxid de crom	24,5	0,5	selen	27,0	26,5
bioxid de zircon . . .	13,2	0,4	argint	30,7	21,5
oxid de rhuteniu . .	22,5	0,2	albastru de Berlin	24,5	20,5
oxid de fier	21,0	0,2	As_2S_3	30,2	10,5
oxid de ceriu	34,5	0,2	Sb_2S_3	24,8	7,0

In acelaş mod se poate determina şi sarcina coloizilor organici, de ex. a coloranţilor, ceeace prezintă un interes practic şi poate servi drept caracteristică a colorantului. Astfel, Pelet-Jolivet [3]) a observat legătura între înălţimea ascensiunii capilare a colorantului, sarcina lui şi capacitatea de colorare.

1) F. Fichter, K. Z. 8, 1 (1911).
2) N. Salbom, K. Beih, 2 79 (1919); S. Mocrusin şi O. Esin, K. Z. 41, 104 (1927).
3) L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Farbprocesses, Dresden, 1920.

Scanned with OKEN Scanner

Datele indicate în tabela 63 arată cât de mare este diferența între ascensiunea coloranților acizi și bazici pe fâșiile de hârtie de filtru și ilustrează bine comportarea diferită a coloranților, ca și influența concentrației soluției de cercetat asupra înălțimii de ascensiune a colorantului. Cunoscând sarcina particulelor solului, se poate determina prin ascensiune sarcina corpului care se îmbibă (țesătură, diafragmă poroasă), ceeace a fost menționat de Ostwald. Totuși, aplicând analiza capilară trebue avut în vedere că acest proces nu este atât de simplu și că sunt posibile o serie de complicații [1]) la aplicarea lui.

Tabela 63

Ascensiunea colorantului pe fâșiile de hârtie de filtru

(după S. M. Lipatov[2])

Coloranții	Ascensiunea colorantului în cm la concentrații de		Ascensiunea apei în cm
	1%	5%	
Acizi (negativi) . . .			
Eozina A	115	132	189
acidul picric	176	167	187
bazici (pozitivi) . . .			
fuchsina	14	51	181
cristalviolet	23	67	191
rodamina	35	88	193

1) A. Thomas a. J. Garard, J. Ann. Ch. Soc. 40, 101 (1918).
2) A. Morozov și I. Putilova, Ghid pentru lucrări practice cu coloizii, 12, 4, M. 1933.

Scanned with OKEN Scanner

XXVII. SISTEME COLOIDALE LIOFILE

1. NOȚIUNI DESPRE COLOIZII LIOFILI

Dacă vom rezuma cele spuse despre sistemele disperse, vom ajunge la următoarele concluzii: 1) orice substanță **insolubilă** într'un mediu dat (solid, lichid sau gazos) poate fi adusă în stare de sol, până la așa numitul grad de dispersiune coloidală (10^{-5}-10^{-7}). Sistemul dispers obținut, care satisface condiția ca suprafața particulelor lui să fie liofilă (să se umecteze) dă un sol. Dacă suprafața corpului dispers nu se umectează, este liofobă, nu se poate obține un sol mai mult sau mai puțin stabil. Se produce o autocoagulare rapidă. Pentru a evita aceasta, se adaugă stabilizatori (peptizatori, emulgatori), care fac ca suprafața să devină liofilă. Aceasta se poate atinge datorită faptului că peptizatorul adsorbit orientează moleculele sale în așa fel încât radicalii liofobi (față de lichidul dat) se dispun înspre suprafața particulei disperse, iar cei liofili — înspre lichid. Din acest motiv particula devine liofilă și sistemul dispers dă un sol stabil. La limita între două faze — a particulei disperse și a lichidului — se poate forma potențialul ζ, fie dela sine, conferind astfel stabilitate solului sau, peptizatorul, adsorbindu-se la suprafață îi va comunica un potențial ζ și va peptiza sistemul. Sistemele cele mai stabile s'au obținut atunci când suprafața particulelor era în acelaș timp liofilă și încărcată electric. In unele cazuri se obține în loc de sol, un gel; întreg sistemul trece în stare de gel.

Materiile prime pentru obținerea unor asemenea sisteme coloidale pot fi atât cristaline, cât și amorfe. In funcție de gradul de dispersiune a corpului și de stabilizatorii utilizați, sistemele coloidale capătă însușiri diferite, care au fost descrise în capitolele precedente.

Toate aceste sisteme coloidale se numesc **dispersoizi** și pot fi obținute în stare de sol sau gel din orice fel de substanță insolubilă, în anumite condiții.

Se mai cunoaște încă un tip de sisteme coloidale denumite **coloizi liofili** propriu zișI. Din aceștia fac parte îndeosebi compușii organici cu greutate moleculară mare — **corpuri cu mare**

Scanned with OKEN Scanner

grad de polimerizare. Acești compuși fiind liofili față de un anumit mediu, sau se disolvă în el (dau când sol, când soluție), sau se îmbibă și dau un gel. De exemplu, cauciucul se disolvă în hidrocarburi, dar nu în apă; gelatina se disolvă în apă, dar nu se disolvă în hidrocarburi.

In mediile față de care polimerii înalți sunt liofobi se obțin soluri numai în urma unei dispersări și peptizări artificiale. De exemplu, hidrosolul de cauciuc sau solul de albumină în hidrocarburi se obțin numai în urma unei mărunțiri prealabile a acestor corpuri. La fel și albumina denaturată, insolubilă în apă, dă prin mărunțire o suspensie care se comportă ca un sol hidrofob, de tip dispersoid [1]), având potențialul ζ pozitiv sau negativ, în funcție de pH-ul mediului și care coagulează la $\zeta = 0$.

Substanțele macromoleculare citate sunt coloizi prin natura lor, datorită structurii moleculelor. De aici fac parte proteinele, amidonul, cauciucul, eterii celulozei ș. a.

Tabela 64

Proprietățile hidrosolurilor
(soluțiilor)

Proprietăți	Dispersoizii (hidrofobi)	Hidrofili (macromoleculari)
Solubilitatea (reală)	neglijabilă	se dizolvă dela sine
Formarea solurilor	prin dispersare în prezență de peptizatori	se formează dela sine
Structura moleculară a particulelor	în special din molecule obișnuite de corpuri cristaloide	din molecule mari (gigantice)
Presiunea osmotică	foarte mică	mare
Viscozitatea	mică; se supune formulei lui Einstein	mare; de multe ori nu se supune formulei lui Einstein
Coagularea prin electroliți	pronunțată	se produce greu, sau nu se produce deloc
Coagularea prin neelectroliți	mică și numai la concentrații mari	mare; la concentrații mari (salifiere)
Fenomenele de adsorbție la suprafața particulelor	netă	adesea nu sunt nete
Tendința către transformări ireversibile	mare	mult mai mică

1) W. D. Hardy, Z. phys, ch. 33, 385 (1900).

2. FORMAREA ŞI OBŢINEREA COMPUŞILOR MACROMOLECULARI COLOIDALI

La metodele cercetate până acum ale formării solurilor ne-am oprit asupra metodelor de condensare, prin care se obţineau compuşii insolubili, formaţi din molecule de dimensiuni obişnuite, agregate în particule de dimensiuni coloidale şi stabilizaţi cu ajutorul peptizatorilor. Peptizatorii erau, fie corpuri luate pentru reacţie, fie produsele reacţiilor. In acest caz moleculele compusului insolubil formau o particulă coloidală a cărei suprafaţă purta un complex ionogen, ceeace conferea stabilitate micelului în stare de sol. Pentru unele cazuri de obţinere a unor soluri foarte stabile (de ex. de hidroxid de fier) A. Dumanschi a exprimat părerea că aici nu se obţin molecule obişnuite, ci molecule mari, complexe, care se asociază în miceli. De aici făceau parte hidraţii metalelor care dau soluri pozitive şi, în special, negative obţinute cu ajutorul compuşilor oxigenaţi în mediu alcalin.

La coloizii organici, G. Staudinger a arătat printr'o serie de exemple, că prin anumite reacţii chimice se poate trece dela moleculele obişnuite la molecule foarte mari. Compuşii formaţi din asemenea molecule sunt coloizi prin însăşi natura lor, iar după mărimea lor moleculele corespund gradului de dispersiune coloidal.

Reacţia obişnuită, care duce la astfel de molecule coloidale, este reacţia de polimerizare. Să convenim a denumi **polimerizare** o asemenea reacţie prin care, din două sau mai multe molecule, se obţine un produs care are aceeaşi compoziţie procentuală ca şi moleculele luate. La polimerizare, Staudinger distinge două cazuri:

1) atomii polimerului obţinut sunt la fel legaţi ca şi în molecula luată pentru reacţie. **Acest caz se numeşte polimerizare reală;**

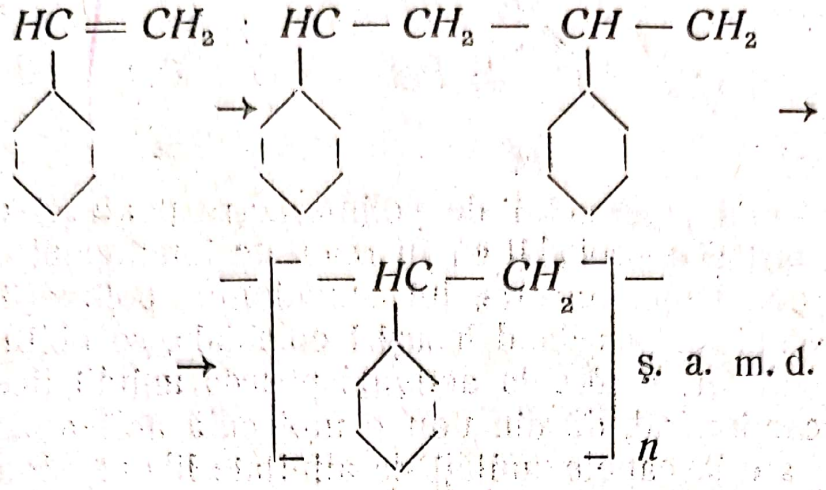
2) la polimerizare se produce transpoziţia atomilor (în special a celor de hidrogen). Acest caz se numeşte **polimerizare de condensare.**

Ca exemple de polimerizare reală pot servi:

a) obţinerea polioximetilenelor din formaldehidă:

$$H_2C=O \rightarrow -\underset{\underset{H_2}{\|}}{C}-O-\underset{\underset{H_2}{\|}}{C}-O-\left[\underset{\underset{H_2}{\|}}{C}-O\right]_n- \rightarrow \text{ etc.}$$

b) obținerea polistirolilor din stirol (G. Staudinger):



c) obținerea cauciucului sintetic după S. V. Lebedev din divinil:

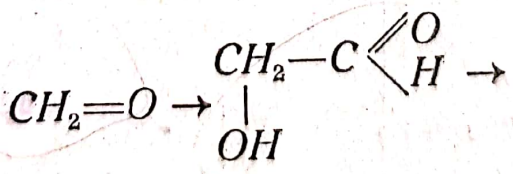
$$CH_2=CH.CH.=CH_2 \rightarrow -CH_2.CH=CH.CH_2.CH_2.CH.=$$
$$=CH.CH_2 - \rightarrow -\left[CH_2.CH=CH\cdot CH_2.CH_2.CH=\right.$$
$$\left.=CH.CH_2\right]_n - \rightarrow \text{etc.}$$

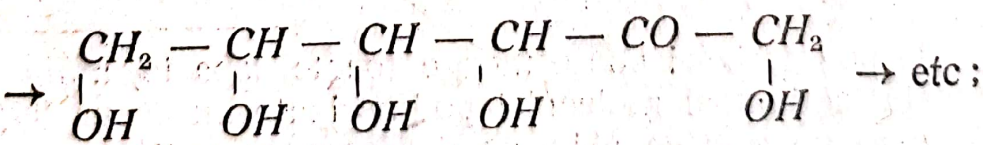
d) obținerea cauciucului cloroprenic din cloropren (H. Walles) [1]:

$$CH_2=\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}-CH=CH_2 - CH_2-\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH.CH_2CH_2.\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}=CH.-CH_2- \rightarrow \text{etc.}$$

Exemple de polimerizare de condensare sunt:

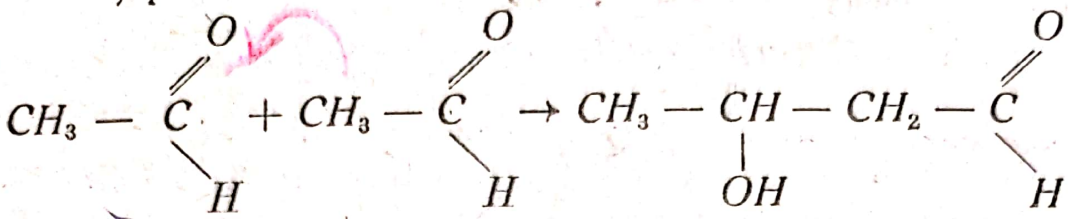
a) polimerizarea formaldehidei, care duce la formarea aldehidei glicolice și a zaharurilor (acroza):





1) H. Walles, J. Ann. Ch. Soc. Noemvrie 1931; Cauciucul sintetic. Culegere de articole, Nr. 2, 50, 1932.

b) polimerizarea aldolică :



Mecanismul procesului de polimerizare poate fi explicat în diferite moduri și e probabil ca în realitate fenomenul să decurgă pe diferite căi. După părerea lui Staudinger, polimerii cu molecule mai complexe posedând însușiri coloidale, se obțin prin activarea moleculelor. Molecula activată posedă unități libere de afinitate și, reacționând, dă din nou o moleculă activată, mai complexă, care are la capete unități de afinitate libere. Procesul unei

Tabela 65

Proprietățile fizice ale polistirolilor

Produsul	Greutatea moleculară	Gradul de polimerizare	Aspectul exterior	Comportarea față de benzen	Lungimea catenei în Å
Dimer	208	2	lichid	nu se umflă, se disolvă	5,0
Polimer	3 000	30	praf	idem	7,5
Polimer obținut la 150°	23.000	230	praf	idem	575
Polimer obținut la 100°	120.000	1 200	fibros	se umflă puțin înainte de disolvare	2 000
Polimer obținut la temperatura camerei	200.000	2 000	idem	se umflă înainte de disolvare	5 000
Polimer obținut la temperatura camerei și în atmosferă de azot	660.000	6 000	fibros	se umflă înainte de disolvare	15.000

astfel de polimerizări poate merge foarte departe, atâta timp cât de capătul activat al moleculei polimerizate nu se va lega o moleculă care nu este capabilă de o asemenea activare. De aici se vede clar dece chiar cantitățile mici de impurități pot opri polimerizarea.

Pentru obținerea moleculelor foarte lungi este necesară o creștere liniștită a catenei, pentru ca să nu se producă o altă reacție care să întrerupă polimerizarea. Deaceea polimerii înalți se obțin la rece, cu utilizarea numai a unor anumiți catalizatori. La temperatură ridicată se obține un produs cu molecule scurte, care nu are caracter coloidal.

In tab. 65 se arată cum variază proprietățile unui polimer (polistirolul) cu creșterea greutății lui moleculare și a lungimii moleculei.

Vorbind despre molecule filiforme nu trebue să ni le închipuim neapărat sub formă de linii drepte; ele pot fi frânte sau pot avea chiar forma unei spirale (Katz).

Moleculele polimerului obținut nu au deobicei aceleași dimensiuni, din care cauză se obține un amestec de polimeri cu greutate moleculară diferită.

Moleculele polimerilor pot fi nu numai filiforme, adică să aibă numai în lungime un grad de dispersiune coloidal, ci, formând catene laterale lungi, ele pot avea o dispersiune coloidală bidimensională. Se pot imagina și molecule tridimensionale cu dispersiune coloidală [1]).

Asociindu-se, moleculele polimerilor se pot împreuna în miceli, care datorită complexității moleculelor pot să nu aibă o structură continuă, ca cea care a fost la particulele coloizilor anorganici. Determinarea moleculelor componente se face printr'o scindare atentă într'o serie de polimeri de complexități diferite.

Din coloizii macromoleculari naturali fac parte: cauciucul natural, proteinele, celuloza, amidonul, pectina și alți produși naturali.

Cauciucul natural s'a dovedit a fi constituit din polimerul isoprenului (Weber, Staudinger)

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-\left[CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_2\right]-CH_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=CH-CH_3$$

După cum s'a spus mai sus, celuloza constă din nuclee de glucoză, legate printr'o punte de oxigen într'o macromoleculă de forma următoare: (vezi pag. următoare).

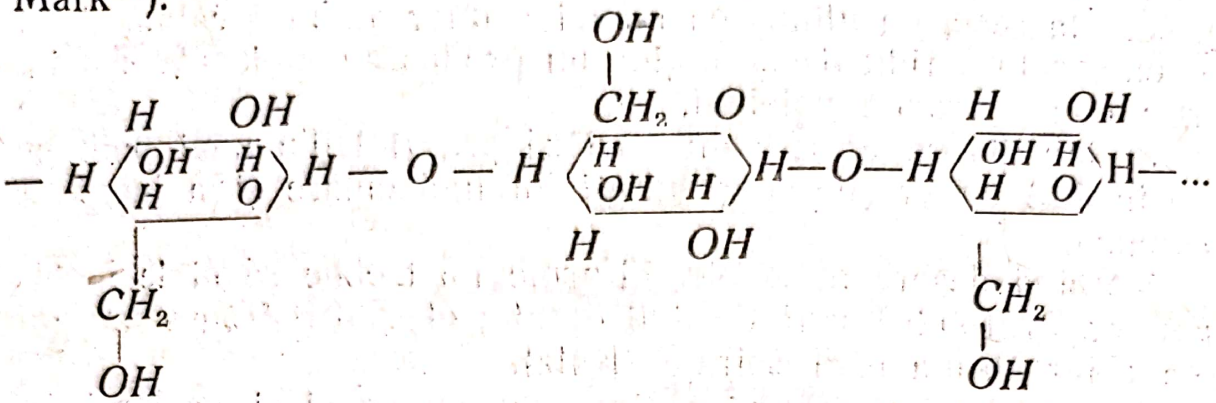
Sistemele din compuși macromoleculari naturali sunt construite fie direct din molecule, fie din micelii formați din aceste molecule.

Din celuloză se pot obține o serie de eteri, care posedă însușiri coloidale și care au o mare însemnătate practică.

---

1) A. A. Berlin, Usp. chim. 9, 642 (1940).

Lucrările referitoare la compușii cu un grad înalt de polimerizare au fost efectuate de Staudinger [1]), Hess [2]), Meyer [3]) și Mark [5]).



Din compușii macromoleculari fac parte proteinele cu care vom face cunoștință puțin mai târziu.

3. ANALIZA ROENTGENOGRAFICĂ

Moleculele alungite ale compușilor foarte polimerizați nu dau cristale atât de bine formate ca și compușii cu greutăți moleculare obișnuite. In acest caz, numai compușii cu un grad de polimerizare mai mic și cu molecule liniare dau cristale bine formate. Cercetarea roentgenografică a unor asemenea cristale a arătat că moleculele sunt dispuse paralel și în formă de zig-zag (acizii grași, săpunurile). Compușii obișnuiți, cu greutate moleculară mică, au molecule de o structură, mărime și formă riguros identică și formează cristale cu muchii nete și cu planuri de difuziune. Pe măsură ce crește lungimea catenei, identitatea moleculelor (lungimea lor) se pierde și importanța grupelor finale în structura cristalină dispare. O rețea moleculară simplă trece într'una macromoleculară (Staudinger), cu capetele moleculelor dispuse desordonat. In acest caz analiza roentgenografică dă o imagine asupra distanței între molecule și asupra mărimii grupelor elementare identice [5]). De exemplu, pentru polioximetilene, lungimea grupei elementare este 1,93 Å.

Cercetarea roentgenografică a dat anumite reflexe periodice, care arată periodicitatea dispunerii la fiecare 17,37 Å, ceeace corespunde la 9 grupe CH_2 în perioada de identitate $1{,}93 \times 9 = 17{,}37$ Å (Henstenberg).

1) G. Staudinger, Compușii macromoleculari organici, cauciucul și celuloza (trad.) 1935.
2) K. Hess, Chimia celulozei și a însoțitorilor ei (trad.) 1935.
3) K. Meyer și G. Mark, Structura compușilor organici înalt polimerizați naturali (trad.) 1932.
4) H. Mark, Fizica și chimia celulozei (trad.) 1935.
5) K. Fuller, (trad.) Usp. chim. 9, 1193 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

O asemenea periodicitate indică o dispunere în spirală a grupelor elementare. Pe roentgenogramă, această periodicitate este marcată prin reflexe dispuse într'un mod anumit. Moleculele dispuse paralel se dispun în fascicole — „cristalite" — care amintesc micelii, care deasemenea vor da în această direcție perioade de indentitate, egale pentru compusul dat cu 4,3 și 7,69 Å. Se formează o celulă elementară cu parametrii 17,3×4,43×7,69 Å.

In fig. 128 se arată schema unei celule elementare monoclinice a polietilensebacitei. Frângerea moleculelor, d'stanța între ele și perioada de identitate sunt reprezentate prin petele respective pe roentgenograma sau electronogramă.

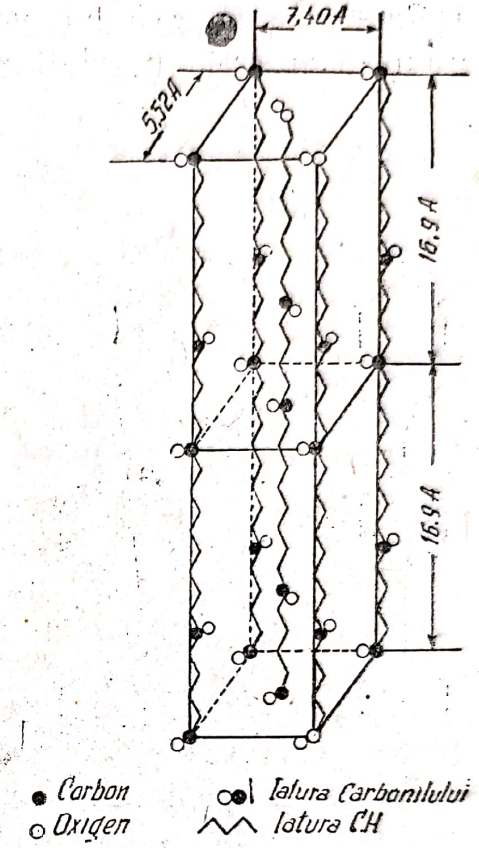


Fig. 128. — Celula monoclinică elementară de polietilensebacită

In fig. 129 și 130 sunt date structurile și dimensiunile celulei elementare primare de celuloză și moleculele ei. Intr'o serie de cazuri s'a putut arăta o structură în zig-zag a moleculei, de ex. în catena parafinică și polipeptid'că a proteinelor [1]). Capacitatea de orientare a moleculelor lungi nu se poate manifesta întodeauna dela sine: de exemplu, cauciucul dă roentgenograma unui corp amorf (Herzog). La întindere, moleculele se orientează (se dispun) paralel una cu alta și în aceste condiții Katz [2]), Mark și Susich [3]) au reușit să obțină o roentgenogramă a fibrelor de cauciuc cu linii intense și să determine structura cristalitului, compus din resturi de isopren. Moleculele lungi ale cauciucului se orientează sub acțiunea forței la care au fost supuse și dau roentgenograma fibrelor (fig. 131).

Intinderea se aplică des pentru obținerea orientării și deci a roentgenogramei și de ex. la studiul structurii polimerilor alcoolului polivinilic [4]), a poliisobutilenei [5]) etc.

In natură, o asemenea orientare se produce la formarea țesuturilor animale și vegetale. Deaceea o asemenea structură „micelar-cristalină" are întrucâtva un caracter histologic.

S'a efectuat un mare număr de lucrări pentru studiul roentgenogramelor fibrelor vegetale și sintetice [6]).

---

1) W. T. Astbury, K. Z. 83, 130 (1938); F. Halle, K. Z. 81, 334 (1937).
2) J. R. Katz, Naturwiss. 13, 40 (1925).
3) H. Mark u. G. Susich, K. Z. 46, 11 (1928).
4) F. Halle u. W. Hoffmann, Naturwiss. 23, 770 (1935).
5) C. S. Marvel a. C. E. Denson, J. Ann. Ch. Soc. 60, 1043 (1938).
6) H. Bragg (trad). Usp. fiz. nauc. 10, 325 (1930); K. Meyer și H. Mark, Structura compușilor organici macromoleculari (trad.) L. 1932; K. Hess, Chimia celulozei și a însoțitorilor ei (trad.) 1934.

Să explicăm apariția unora din reflexele cele mai simple ale roentgenogramelor.

Să presupunem că cristalele filiforme sunt dispuse în fascicole, paralele cu axa lor lungă. In acest caz, iradiind fascicolul perpendicular pe axa lui, vom observa că reflecția se va produce numai în direcția muchiilor lungi și, din cauză că cristalele sunt

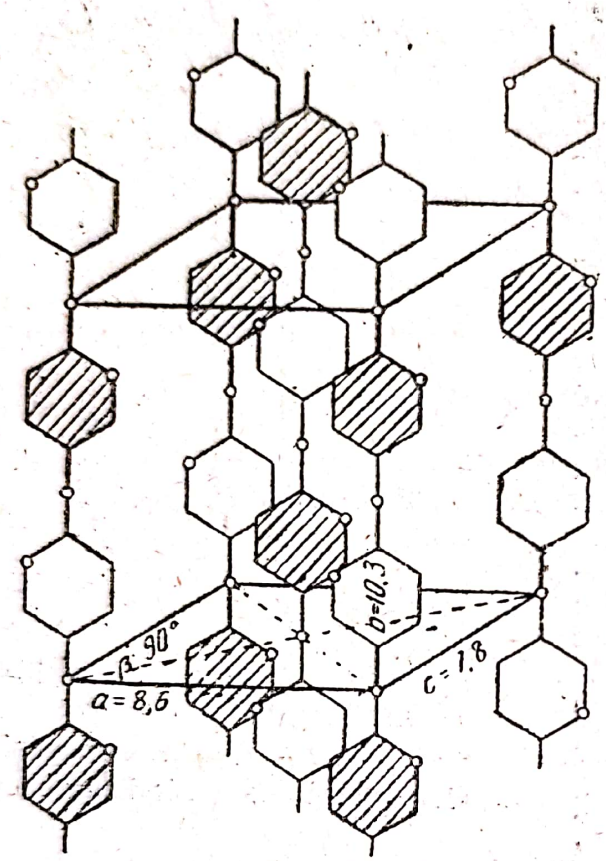


Fig. 129. — Celula cristalină primară de celuloză.

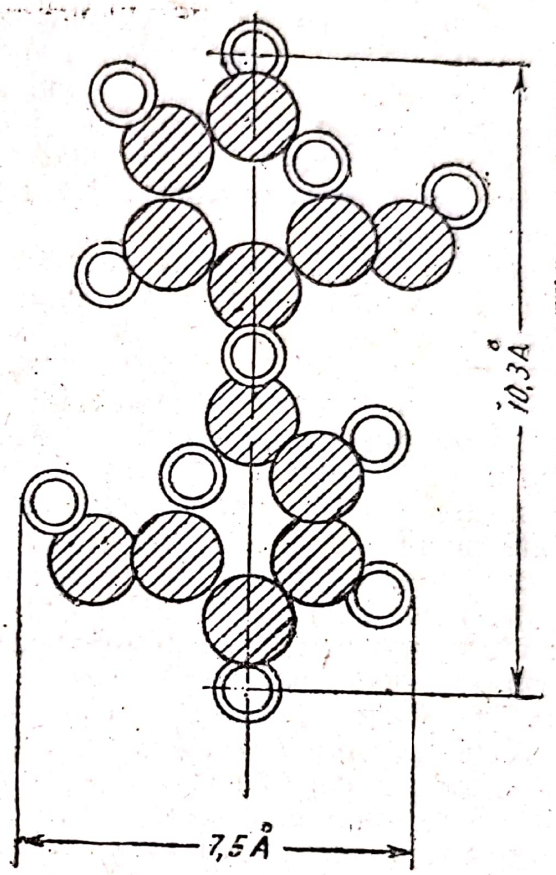


Fig. 130. — Modelul unei molecule de celuloză.

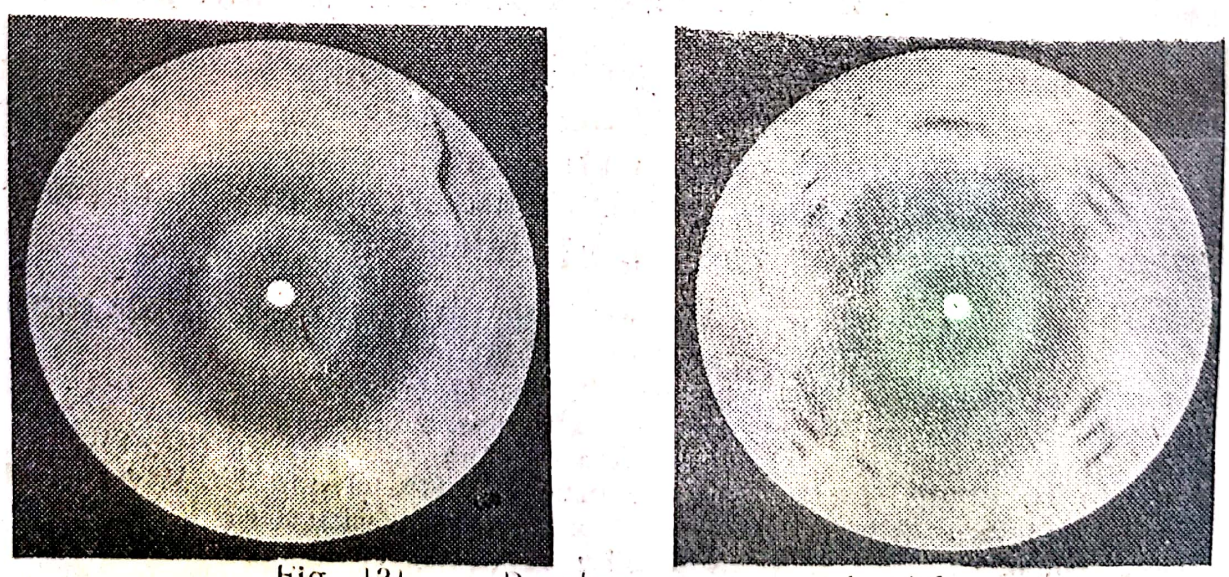


Fig. 131. — Roentgenograma cauciucului.
A — cauciuc neîntins. B — cauciuc întins.

dispuse pe ax sub diferite unghiuri, se obţin pe diagramă, de-a-lungul diametrului orizontal, pete dispuse simetric de ambele părţi ale centrului; în cazul cel mai simplu vor fi două pete, aşa cum este reprezentat în fig. 132. Dacă cristalele nu vor fi orientate riguros paralel, ci sub un unghi oarecare φ (fig. 133) — punctele se vor transforma în segmente — pete alungite. Reflecţia se face nu numai de pe planele paralele cu axele lungi, ci şi pe alte plane, din care cauză pe roentgenogramă se obţin pete nu numai de pe un singur diametru ci de pe mai multe.

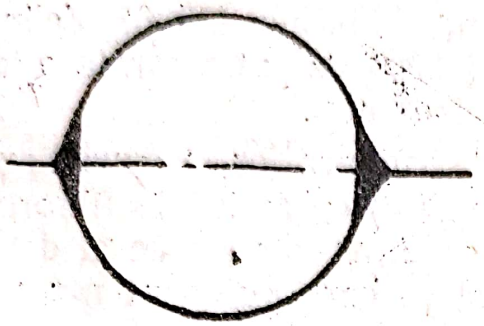


Fig. 132. — Roentgenograma unor fibre dispuse paralel.

Dacă celuloza nu se ia în formă de fibră, ci de peliculă, unde firele sunt dispuse desordonat, se va obţine o roentgenogramă cu cercuri concentrice, foarte neclare. Roentgenograma se schimbă, dacă cristalele, în loc să fie dispuse paralel, vor fi dispuse în spirală. In acest caz se observă segmente nete. Răsucind fibra, se poate vedea cum variază caracterul roentgenogramei şi cum petele trec în segmente (fig. 134).

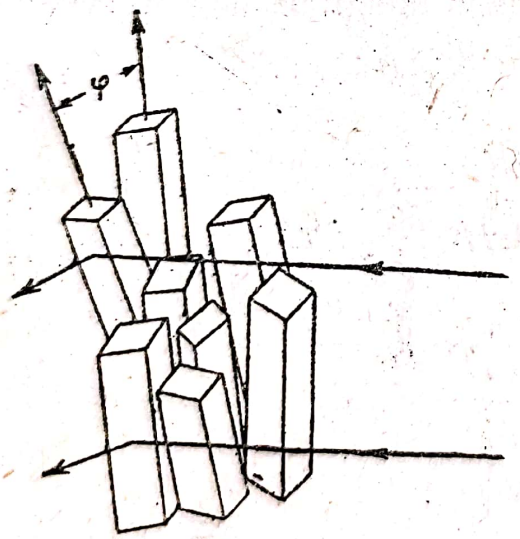


Fig. 133. — Reflecţia pe un fascicol de fibre.

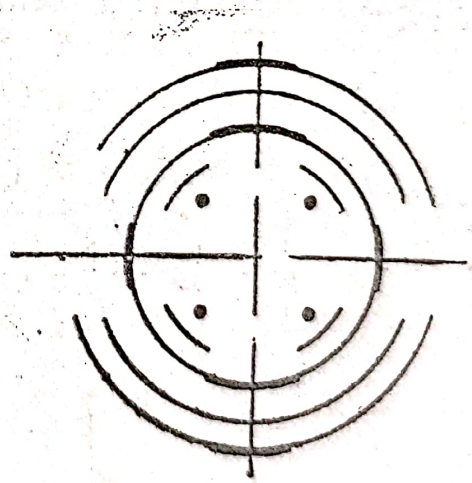


Fig. 134. Schema roentgenogramei unei fibre răsucite în spirală.

Moleculele lungi se orientează în stare de soluţie prin trecerea soluţiei prin capilare. Nu este greu de observat, în comparaţie cu cercetările asupra coloizilor anorganici, cât de diferite sunt proprietăţile acestor două forme de sisteme coloidale.

4. STRUCTURA MOLECULEI PROTEINEI

Dintre polimerii înalți naturali, cei mai importanți și răspândiți sunt proteinele. Cantitatea de proteine uscate care se găsește pe globul terestru a fost determinată de Sadicov [1]) prin cifra 510^{12} tone.

In urma publicării lucrărilor lui Fischer (1906), Zelinski (1923), Abderhalden (1924), Astbury (1931) s'a putut forma o idee destul de precisă asupra moleculei proteinei.

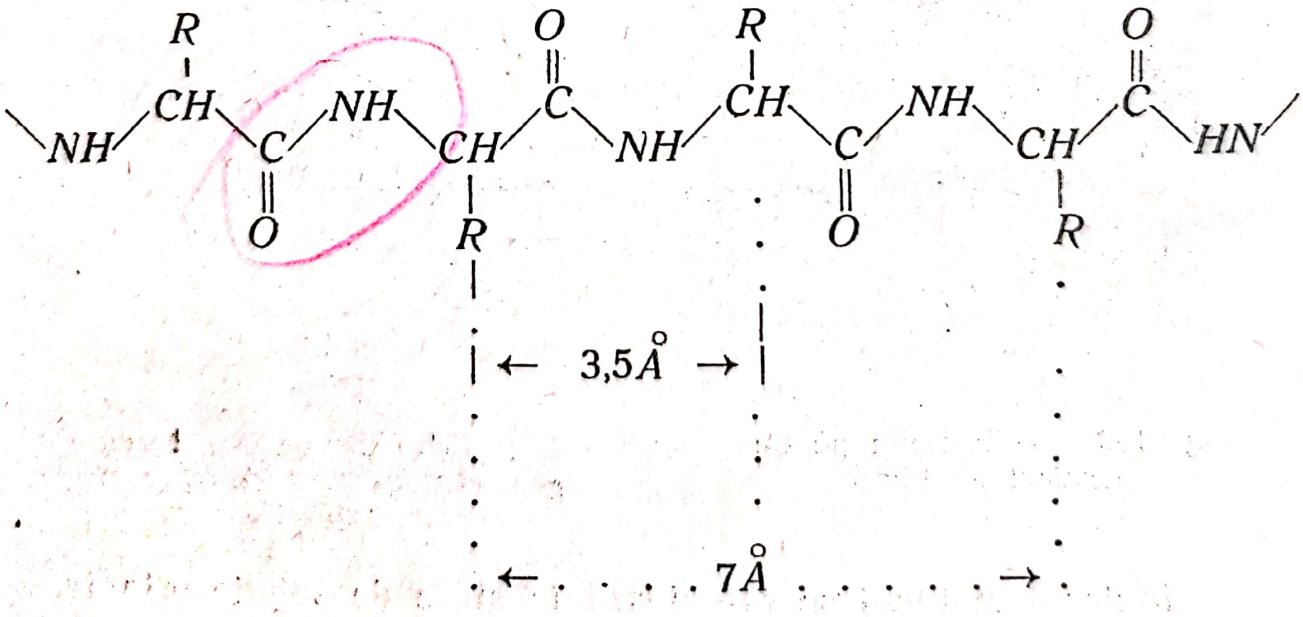
Proteinele pot fi împărțite după structura lor în două tipuri: 1) cu molecule compacte, nefiliforme și 2) cu molecule filiforme. Primul tip corespunde proteinelor cristaline, iar cel de al doilea — proteinelor necristaline (mai just — care nu sunt net cristaline).

Proteinele cristaline, care au cristale cu muchii pronunțate sunt: albumina din ou, hemoglobina, insulina. Proteine cu molecule filiforme sunt următoarele: mătasea, părul, țesutul muscular și conjunctiv.

Trebue relevat că ambele forme de proteine sunt compuse din aceiași radicali chimici.

Schema cea mai simplă a fost dată de Fischer sub forma unei catene polipeptidice lungi.

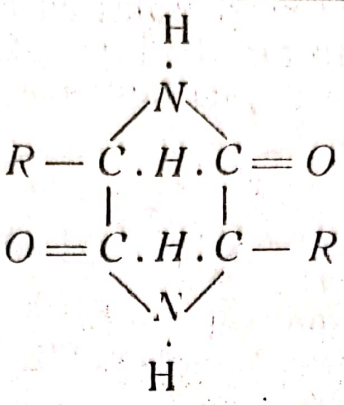
Cercetarea roentgenografică a dus la imaginea unei molecule în zig-zag, cu o grupă elementară de 3,5 Å:



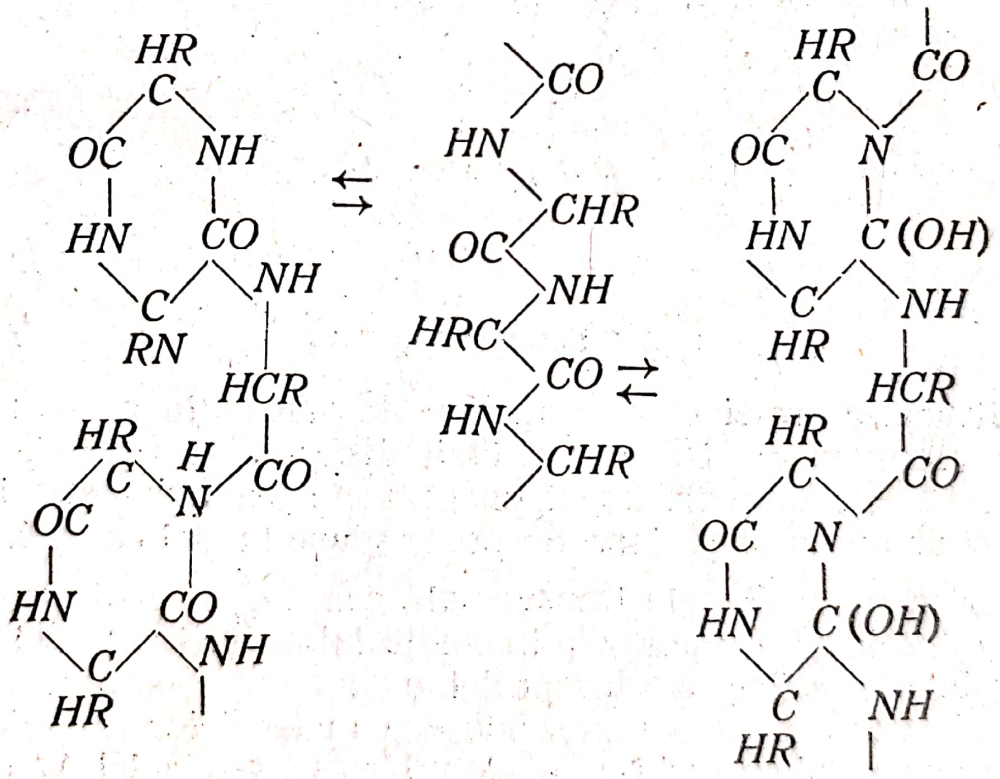
Totuși reacțiile de hidroliză a albuminelor naturale au arătat

1) V. S. Sadicov, Usp. biol. chim. 12, 83 (1936).

că în molecula albuminei se găsesc înafară de catene polipeptidice și grupe ciclice (Zelinski) de tipul dicetopiperazinelor :



Pe baza cercetărilor roentgenografice ale lui Astbury [1]), actualmente se poate avea o reprezentare destul de bună despre variațiile moleculelor filiforme de albumină și despre împreunarea catenelor polipeptidice cu inelele dicetopiperazinice. Pe baza exemplului keratinei să cercetăm variația în structura moleculei albuminei — trecerea catenelor deschise în cicluri și invers :



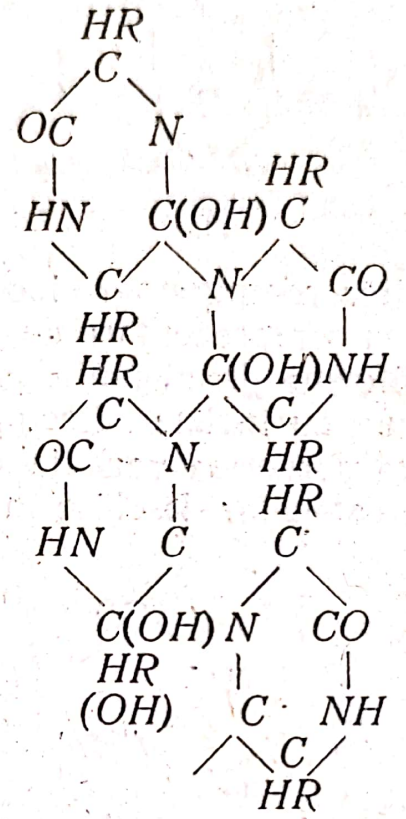
Formula I Formula II Formula III

Roentgenograma unui fir de păr normal (α -keratină) dă formula I, care reprezintă o configurație multiplă în formă de S a catenei polipeptidice, care la întinderea părului îmbibat ia forma în zig-zag II a moleculei de β -keratină.

1) W. Astbury, K. Z. 83, 130 (1938).

La trecerea dela formula I la formula II, lungimea catenei polipeptidice creşte aproximativ de două ori.

Un asemenea păr întins şi tratat cu abur, lăsat liber se contractă şi mai mult şi ia forma III. Dacă părul continuă să fie tratat cu abur, el se strânge în mai mult şi trece în forma IV.



Formula IV.

Structura proteinelor de alt tip este mai puţin cunoscută. Analiza roentgenografică a contribuit deocamdată foarte puţin la descifrarea structurilor. Roentgenogramele hemoglobinei şi a albuminei de ou nu sunt clare. Se poate spune numai că moleculele lor sferice au în direcţie transversală cca 40 Å, acolo unde catena polipeptidică formează prin multe întorsături o structură în reţea. In moleculele acestor proteine nu s'au observat catene lungi, deschise. Ultima reprezentare a moleculelor formate din catene polipeptidice închise în cicluri este cea a lui Wrinch[1]), exprimată în teoria **structurii ciclolice** a moleculelor. Asemenea cicluri în formă de bandă lungă făcută ghem, sunt reprezentate în fig. 135. Deşi greutatea moleculară a acestor cicloli se apropie

---

1) D. Wrinch, Natur, 134, 411; 138, 241 (1936); 139, 651, 972 (1937); Proc. Roy. Soc. A. 160, 59 (1937) ş. a.; D. L. Talmud, Structura proteinei, AN U.R.S.S., 1940.

de valorile găsite de Svedberg prin metoda ultracentrifugării, totuși această structură nu poate fi încă acceptată pe deplin. In primul rând, dintr'o asemenea dispunere a ciclurilor peptidice, nu se mai găsește loc în cadrul lor și pentru alți radicali. In al doilea rând, această schemă nu poate fi încă comparată cu cercetările roentgenografice.

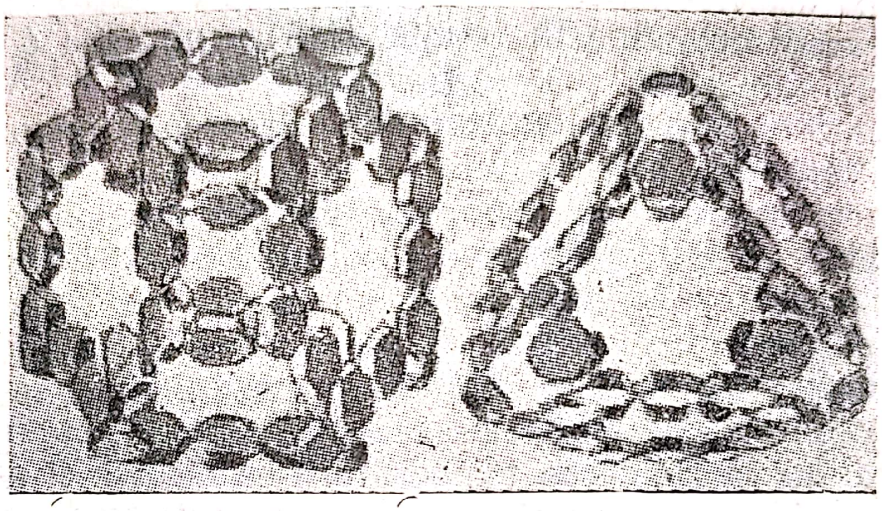


Fig. 135. — Ciclolul (72 resturi de aminoacizi).

Proteinele de tipul albuminelor se denaturează ușor, adică trec din starea solubilă în starea insolubilă. De ex., la încălzirea soluțiilor apoase se produce coagularea — **denaturarea** proteinei — fără o variație vizibilă a compoziției. Astbury a făcut cercetări asupra albuminelor denaturate și a edestinei. El a cercetat structura moleculelor lor și a arătat că prin denaturare ea a devenit asemănătoare cu structura keratinei — o proteină care este insolubilă în apă (formula IV).

Cu toată diferența în structura moleculelor proteinelor și de aici și a cristalitelor (micelilor) lor, în toate cazurile elementele inițiale sunt catenele polipeptidice închise sau deschise avându-se posibilitatea de a dirija acest fenomen și prepara proteine cu catene moleculare deschise. Obținând solurile lor prin peptizare în soluție vom avea molecule filiforme sau fascicole formate din ele, care la presarea prin orificii capilare, la uscare sau întindere vor da fire asemănătoare firelor de mătase. Pe aceasta se bazează metoda obținerii fibrelor sintetice din cazeină, care au importanță practică (lână artificială).

Datele indicate arată că deși elementele inițiale ale structurii proteinelor sunt foarte asemănătoare, foarte des structura moleculelor este ciclică, și nu liniară, ceeace determină structura micelului (cristalitului). O complicare și mai mare în structură o dă

prezența atomilor de sulf, care se pot lega de două sau mai multe catene polipeptidice paralele, făcându-le mai puțin flexibile și mobile [1]).

5. DISOLVAREA COLOIZILOR LIOFILI

Disolvarea coloizilor liofili diferă considerabil de formarea solurilor de dispersoizi. Materia din care sunt făcuți coloizii liofili poate trece dela sine în soluție, fără a necesita o mărunțire prealabilă și peptizatori. De exemplu gelatina se disolvă în apă, eterii celulozei — în lichide organice. Urcarea temperaturii face ca solubilitatea să crească mult.

Influența temperaturii asupra solubilității este mult mai complexă decât cea care se observă la disolvarea cristaloizilor. De exemplu, la disolvarea gelatinei în apă la diferite temperaturi se obțin soluții care au proprietăți diferite: viscozitate diferită, greutate micelară (moleculară) diferită. In primul rând, la temperaturi mai joase se disolvă partea cea mai dispersă, cu frecare internă mică, iar la ridicarea temperaturii se disolvă și partea mai puțin dispersă. Astfel, gelatina a fost separată în două fracțiuni (Smith, Trunkel, 1919): α-gelatina greu solubilă și β — gelatina ușor solubilă, prima cu greutate moleculară 150.000, iar a doua — 50.000.

Lipatov și Putilova [2]) au arătat că pot fi mult mai multe asemenea fracțiuni. Un fenomen analog se observă și la disolvarea altor proteine, a agarului și a eterilor celulozei [3]). Fracțiunea ușor solubilă, formată probabil nu din miceli, ci din molecule foarte mari (molecule coloidale) este peptizator pentru disolvarea celorlalte fracțiuni. Nu s'a observat o peptizare reciprocă a fracțiunilor nitrocelulozei (S. Danilov, 1945). Inafară de aceasta, cu urcarea temperaturii se produce desfacerea micelilor mai puțin dispersați în miceli puternic dispersați, ajungându-se până la molecule coloidale.

Toate acestea arată cât de complex este procesul de disolvare și cât de complex este solul care reprezintă un sistem polidispers.

In acest caz nu există o noțiune atât de precisă asupra micelului, așa cum a fost descris în capitolul despre coloizii liofobi. Aici nucleul central al micelului nu este un corp compact, crista-

---

1) Vezi amănunte despre proteine în articolele lui Pasânschi, Usp. chim. 10, 519 (1941) și 14, 510 (1945).

2) S. M. Lipatov și I. N. Putilova K. Z. 68, 325 (1933); 69, 74 (1934).

3) S. M. Lipatov, Usp. chim. 4, 933 (1935).

Scanned with OKEN Scanner

lin, ci un fascicol de molecule lungi, care nu au o suprafață netă de separație.

Adsorbția solventului nu se produce aici la suprafață, ci pe radicali, care se găsesc pe moleculele exterioare, ca și în interiorul micelului. De ex. la disolvarea proteinelor se hidratează radicalii OH, NH_2 COO. La disolvarea eterilor celulozei, care conțin radicali polari și homeopolari (NO_2 CO și CH_2 CH_3), se produce solvatarea ambilor, respectiv cu lichide polare și homeopolare.

Deaceea nitroceluloza se disolvă mai bine într'un amestec de alcool (radicali polari) și eter (în special radicali homeopolari).

Cauciucul este solubil în lichide homeopolare. Polaritatea lichidului determină constanta lui dielectrică; deaceea constanta dielectrică și polarizația dielectrică au aici o mare însemnătate.

Lipatov [1]) a efectuat lucrări vaste pentru stabilirea naturii soluțiilor compușilor macromoleculari, iar mai târziu au fost făcute lucrări de către Rogovin și Carghin. Actualmente s'a stabilit că compușii macromoleculari dau atât soluții moleculare adevărate, cât și soluții micelare. Și unele cât și altele sunt sisteme polidisperse .

6. VISCOZITATEA

In cap. VII am făcut cunoștință cu formula lui Einstein (44), care leagă volumul substanței coloidale disolvate cu mărimea $\frac{\eta}{\eta_0}$. Totodată știm că în timp ce în solurile diluate, între mărimile $\frac{\eta}{\eta_0}$ și concentrația c a substanței coloidale, există o relație liniară, după cum o cere formula lui Einstein, la concentrații mari se observă întotdeauna o abatere. La solurile liofile, această abatere se observa chiar la concentrații mici. Curbele din fig. 136 ilustrează foarte bine caracterul diferit al viscozității acestor două clase de soluri.

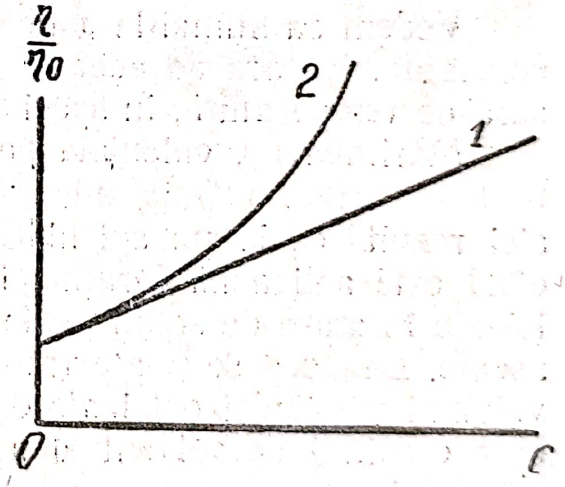


Fig. 136. — Curbele viscozității unuisol liofob (1) și liofil (2).

Curba 1 — o linie dreaptă, se referă la viscozitatea solurilor liofobe, curba 2 — puternic ascendentă chiar la concentrații relativ mici, se referă la viscozitatea solurilor liofile.

---

1) S. M. Lipatov. Problemele studiului coloizilor liofili. A. N. B.S.S.R. 163, 1941. Polimeri înalți, AN. B.S.S.R., 151. 1943.

Pe baza formulei (44):

$$\frac{\eta^0}{\eta} = 1 + 2{,}5 \cdot \varphi_0 \, c;$$

mărimea φ_0, egală cu volumul unui gram de coloid dat, trebue să fie constantă, totuşi, după cum vedem din datele tabelei 66, mărimea φ_0 depinde în mare măsură de concentraţie.

Tabela 66

Valorile mărimii φ_0

(Viscozitatea hidrosolului de tanin după A. Dumanschi)

Concentraţia (g în 1 cm³ sol.)	φ_0 la temperatura de			
	20°	40°	60°	80°
0, 500	3,93	2,75	2,22	1,89
0,2000	2,75	2,11	1,77	1,57
0,1000	1,53	1,33	1,20	1,15
0,0500	1,19	1,16	—	—
0,0200	0,97	1,09	0,87	0,63
0,0100	1,02	0,97	1,07	—
0,0050	0,97	—	—	—
0,0010	1,07	—	—	—

Vedem că numai la concentraţii mici valoarea φ_0 se menţine constantă. Inafară de aceasta, mărimea φ_0 depinde în mare măsură de temperatură, în special la concentraţii mari.

Mărimea φ_0, calculată pe baza densităţii taninului este în toate cazurile mult mai mică şi la 20° este egală cu 0,73—0,76. De aici rezultă că la un sol hidrofil (taninul), la concentraţii mici, când este aplicabilă formula lui Einstein, volumul substanţei coloidale în stare de soluţie este mult mai mare decât al substanţei uscate. Deaceea se poate trage concluzia că, în stare de soluţie, volumul particulei coloidale este mărit, datorită legării unei oarecare cantităţi de solvent şi a complexităţii structurii nucleului micelului.

Pentru frecarea internă a solurilor, ale căror particule sunt solvatate, ecuaţia lui Einstein se poate scrie sub forma:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5 \, (\varphi_0 + v) \, c$$

unde v este volumul lichidului legat de 1 g de substanţă coloidală.

Mai bine se aplică formula lui Fickencher:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5 \, \frac{\varphi}{1 - \varphi} \qquad 45a$$

sau pentru soluri cu particule solvatate:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2{,}5\,\frac{(\varphi_0 + \nu)\,c}{1-(\varphi_0+\nu)c}$$

In aceste formule φ_0 reprezintă volumul specific al particulelor nesolvatate, iar $(\varphi_0+\nu)$ — volumul specific al particulelor solvatate.

Inafară de formulele cunoscute, Hatschek [1]) a propus următoarea formulă pentru solurile cu particule ce se deformează elastic şi care ocupă nu mai puţin de jumătate din volumul total:

$$\varphi_0 = \frac{1}{c}\left(\frac{\eta-\eta_0}{\eta}\right)^3. \qquad (137)$$

Din datele tabelei 67, în care sunt indicate valorile viscozităţii soluţiilor benzenice de cauciuc se poate vedea aplicabilitatea acestor formule.

Tabela 67

Frecarea internă a soluţiilor benzenice de cauciuc sintetic şi solvatarea lui

(după datele lui I. I. Jucov[2])

Concentraţia în 100 cm³ şi viscozitatea $\frac{\eta}{\eta_0}$	Volumul specific al coloidului $(\varphi_0 + \nu)$ în soluţie după formulele:			Cantitatea de benzen în g legată de 1 g de coloid
	Einstein (44)	Fickencher (45 a)	Hatschek (137)	
c=0,226 g η/η_0 =1,12	21,3	20,3	2,1	16,9
c=0,429 g η/η_0 =1,34	31,7	28,1	3,87	23,7
c=0,674 g η/η_0 =1,72	43,30	33,3	1,08	28,3
c=0,978 g η/η_0 =2,8	44,2	30,8	14,4	26,2
c= 2,92 g η/η_0 =10,8	124,5	26,9	25,5	22,7

1) E. Hatschek, K. Z. 8,34 (191).
2) I. I. Jucov, Kotll. J. 1,5 (1935).

După cum se vede din datele acestui tabel, valabilitatea formulei lui Einstein este limitată de concentrațiile mici, formula lui Hatschek — de concentrațiile mari, iar formula lui Fickencher este valabilă pentru un interval mare al concentrațiilor, ceeace se vede din constanta valorilor din ultima coloană.

Creșterea mare a viscozității odată cu creșterea concentrației, indică și prezența unei viscozități de structură, analoagă viscozității observate la geluri.

Prezența viscozității de structură se poate observa, studiind viscozitatea la curgere la diferite presiuni. Pentru cazul când nu se aplică formula lui Poiseuille (40), coeficientul constant de viscozitate η începe să se micșoreze la variația presiunii.

Pentru asemenea cercetări, viscozimetrul lui Ubbelode este cel mai practic.

Formula lui Einstein a fost dedusă pentru particulele sferice. Micelii și moleculele polimerilor înalți au o formă alungită, parțial filiformă, ceeace explică motivul pentru care formulele nu li se pot aplica pe deplin cât și dubiul asupra valorilor calculate pentru φ.

Staudinger [1]) a dat, pentru soluțiile corpurilor cu molecule (particule) foarte alungite, o formulă care leagă greutatea moleclară M a substanței disolvate cu viscozitatea specifică η_{sp} a soluției:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = K_m \cdot M \qquad (138)$$

unde $\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0}$; K_m este o constantă și c — concentrația soluției, exprimată în resturi de molecule (radicali) care compun polimerul la 1 litru. De exemplu în seria polimeromologă a parafinelor, c este egal cu 14 g. la un litru sau 1,4% (radicalul de bază este CH_2); pentru polistiroli c este egal cu 104 g. la un litru sau 10,4% (radicalul de bază — C_8H_8). Constanta K_m depinde de mărimea și structura moleculei de bază și se determină experimental.

Pe baza ecuației (138), cunoscând η_{sp} și K_m, se poate determina greutatea moleculară M. De exemplu, pentru soluțiile eterice de polistiroli cu diferite grade de polimerizare s'a găsit $\frac{\eta_{sp}}{c}$, pentru o probă 0,9, iar pentru alta 5. Știind că mărimea

---

1) G. Staudinger, Compușii macromoleculari, pag. 53; K. Z. 53, 19 (1930).

$K_m = 1{,}8.10^{-4}$ obținem :

$$\frac{\eta_{sp.}}{c} = 0{,}9 = K_m \cdot M_1 \text{ și } \frac{\eta_{sp}}{c} = 5 = K_m . M_2$$

de unde $M_1 = 5000$ și $M_2 = 28.000$, adică gradul de polimerizare este în primul caz 10, iar în al doilea 280.

Formula lui Staudinger a jucat un mare rol, deși prin cercetări ulterioare s'a elucidat că relația între M și η_{sp} nu este atât de simplă [1]). K_m depinde de solvent și de concentrația soluției de cercetat. Această formulă se poate aplica numai la soluțiile moleculare de concentrații mici și nu se poate aplica în cazul agregării moleculelor în miceli. Inafară de aceasta, formula nu ia în considerare solvatarea. Frecarea internă η_{sp} a soluțiilor (solurilor) coloizilor liofili scade brusc într'un anumit interval de temperatură, ceeace corespunde distrugerii agregatelor moleculelor micelilor și trecerii solului în soluție. Prin această proprietate solurile coloizilor liofili diferă mult de solurile dispersoizilor, unde coeficientul de viscozitate, în funcție de temperatură, este aproape identic cu acel al mediului de dispersiune. O altă particularitate a acestor soluri este faptul că se supun legii lui Poiseuille numai soluțiile foarte diluate (concentrații de zecimi sau sutimi de procente). Soluții de concentrație mare au o viscozitate de structură, care este caracterizată prin prezența în soluri a unui modul de tăiere analog corpurilor solide (Șvedov, 1889).

7. DIFUZIUNEA ȘI PRESIUNEA OSMOTICĂ

Se știe că solurile posedă însușiri analoage însușirilor unor soluții adevărate și anume difuziune, presiune osmotică, coborîrea tensiunii de vapori a temperaturii de congelare și creșterea temperaturii de fierbere a solventului (mediului de dispersiune). Aceste însușiri le posedă și solurile liofile. Insă, din cauză că dispersiunea lor este mult mai mare, toate însușirile indicate se evidențiază mai net. Deaceea constanta de difuziune a fost determinată relativ ușor pentru solurile hidrofile și deasemenea valoarea presiunii osmotice, din care s'a putut calcula greutatea moleculară.

Ecuațiile pentru difuziune, cercetate mai sus, au fost deduse pentru particule sferice; pentru particule de formă alungită, în formulă trebue introdus un factor de asimetrie. Polson [2]) a dat o

1 K. Meyer, K. Z. 95, 7 (1941).
A. Polson, K. Z. 83, 173 (1938); 88, 51 (1939).

formulă care leagă constanta de difuziune D de greutatea moleculară M, de densitatea δ a corpului și de factorii de asimetrie a particulei $\frac{f}{f_0}$

$$M = \frac{K \cdot \delta}{D^3 (f/f_0)^3} \qquad (139)$$

Mărimea $\frac{f}{f_0}$ depinde de raportul semiaxelor particulelor și poate fi determinată separat pe baza cercetării viscozităţilor [1]), iar constanta K depinde de viscozitatea solventului și de temperatură. De exemplu pentru tetraclorura de carbon $K_{25}^0 = 3{,}6.10^{-14}$ pentru apă $K_{20}^0 = 2{,}41.10^{-14}$.

Determinarea lui D se efectuează foarte lesne (Lamm [2]), măsurând variaţia indicelui de refracţie a solventului, pe măsura difuziunii substanţei disolvate $\frac{dn}{dx}$; astfel se determină $\frac{dc}{dx}$ în formula lui Fick.

Pasânschi [3]) a cercetat după această metodă soluţiile de cauciuc și a obţinut valorile date în tab. 68.

Tabela 68

Proprietăţile soluţiilor de cauciuc

Felul cauciucului	Concentraţia soluţiei de cauciuc în %	$D\,10^7$	η sp	$\frac{b}{a}$	$\frac{f}{f_0}$	M după ecuaţia (139)
Cauciuc natural (crep deschis)	0,116	0,71	0,95	117	4,35	831.000
Cauciuc natural reprecipitat	0,130	0,66	1,25	123	4,45	975.000
Cauciuc natural destructurat	0,135	1,6	0,70	88	3,85	106.000
Mostră butadienică sintetică de laborator . . .	0,187	3,5	0,293	43	2,72	28.400
Cauciuc sintetic butadienic de uzină (în fază de vapori)	0,112	2,1	0,336	65	3,31	72.900

Pe baza datelor acestei tabele se poate trage următoarea

1) Pasânschi, Usp. Chim. 10, 519 (1941); T. Svedberg u. K. O. Pederson, Die Ultrazentrifuge, 35, 1940.

2) O. Lamm u. H. Högberg, K. Z. 91, 10 (1940); O. Lamm, Novo Acta Reg. Soc. Sci. Upsalensis, IV, 10, Nr. 6 (1937).

3) A. Pasânschi și T. Gatovscaia, Raport la ședinţa secţiei de coloizi a Soc. chimîce Mendeleev, M. 17 Mai 1945.

concluzie: greutatea moleculară de 831.000 este fără îndoială greutatea unor particule agregate. Greutatea moleculară obținută cu ajutorul ultracentrifugei [1]) pentru o concentrație de 0,05% este egală cu 435.000, valoarea mai mică a lui M la micșorarea concentrației permițând să se extrapoleze pentru $c = 0$ valoarea reală pentru $M \approx 150.000$.

Reprecipitarea cauciucului natural cu alcool dintr'o soluție de CCl_4 nu schimbă valoarea lui M, în timp ce tratamentul termic (3 ore la 140°) produce o scădere bruscă (M=106.000). Mostrele de cauciuc sintetic au o greutate moleculară mult mai mică.

Forma particulelor de cauciuc în soluție este foarte alungită, ceeace se vede din mărimile $\frac{f}{f_0}$ și M. Din mărimile M și $\frac{b}{a}$ se pot calcula dimensiunile moleculelor. Pentru mostra inițială $2b = 3500$ Å și $2a$=30 Å. Alți autori [2]) au obținut aceleași valori prin cu totul alte metode ($2b = 3400$ și 3600 Å).

Calculându-se greutatea moleculară după Staudinger Km=3.10^{-4}) [3]) pentru cauciucul natural în CCl_4 s'a văzut că pentru M până la 100.000 se obțin valori asemănătoare, iar pentru valori mai mari ale lui M ecuația lui Staudinger dă valori foarte scăzute.

Cercetarea difuziunii după Lamm permite o caracterizare a polidispersiunii corpului [3]).

Presiunea osmotică, considerabilă la coloizii liofili, permite deasemenea determinarea greutății moleculare (micelare). Aceste determinări au devenit mult mai plauzibile după introducerea de către Sörensen [4]) a perfecționărilor în măsurătorile de presiune osmotică.

In laboratorul lui Svedberg au fost repetate experiențele cu osmometrul lui Sörensen și anumite greutăți moleculare au coincis cu greutățile moleculare obținute cu ajutorul ultracentrifugei. Astfel s'a determinat greutatea moleculară a albuminei de ou care este de 34.000, a hemoglobinei — 67.000.

O mare complicație în determinarea presiunii osmotice a solurilor este faptul că solurile posedă proprietățile unor soluții de electroliți. Inafară de aceasta, ionii de electroliți, care sunt întotdeauna prezenți în hidrosoluri, intrând în echilibru cu acestea schimbă mult valoarea presiunii osmotice (vezi echilibrul lui Donnan).

---

1) David Blacke, Chemistry and Technology of Rubber.
2) Gehman a. Tield, Ind. Eng. Chem. 29, 793 (1937).
3) N. Gralen, K. Z. 95, 188 (1941).
4) I. P. L. Sörensen, Meddel. Carlsberg, Lab. Kjobenhaven, 12, 255 (1917); Z. physiol. Ch. 106, 1 (1919).

In tab. 69 sunt arătate greutăţile moleculare ale diferitelor substanţe.

Tabela 69

Greutatea moleculară a unor compuşi organici

Solurile	Greutatea moleculară	Autorul
Cauciuc natural în benzen	129.000	Kaspary
Nitroceluloză în acetonă .	41.500	Duclaux
Hemoglobină în apă . .	65.500	Eder
Gelatină în apă	7.560	Kunitz

Trebue reţinut că greutăţile moleculare calculate sunt valori medii, din cauza polidispersiunii solurilor de coloizi liofili.

Presiunea osmotică se supune ecuaţiei gazelor numai în cazul soluţiilor diluate. Odată cu mărirea concentraţiei se produce o mărire mult mai mare a presiunii osmotice decât prevede teoria. Ostwald a observat aceasta încă în anul 1911 şi a explicat acest fenomen prin îmbinarea particulelor şi prin îndepărtarea solventului în legătură cu acest proces; s'ar părea că o parte din mediu dispare, se absoarbe. Acest fenomen denotă complexitatea structurii particulelor unui coloid liofil, care pot să se mărească sau să-şi micşoreze volumul, absorbind sau cedând lichid.

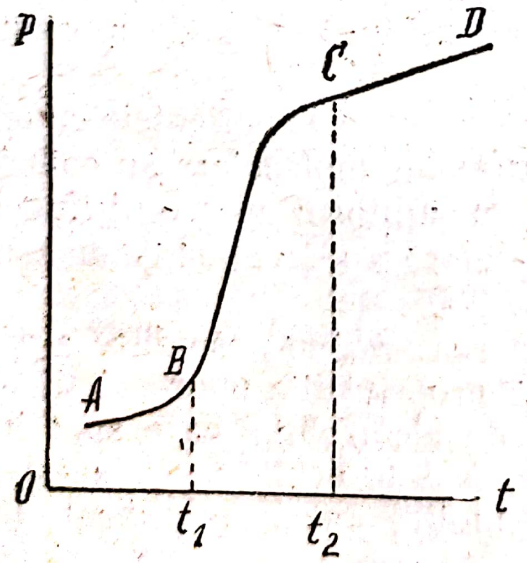


Fig. 137. — Relaţia între presiunea osmotică şi temperatură.

Presiunea osmotică a solurilor liofile are un mare coeficient de temperatură (mai mare decât 1/273) din cauză că odată cu creşterea temperaturii, micelii se desfac în miceli cu dispersiune mai mare şi apoi în molecule mari

Pe baza experienţelor făcute de un şir de autori se poate da următoarea schemă (fig. 137) a variaţiei presiunii osmotice cu temperatura[1]). In limitele de temperatură mai joase de t_1 (porţiunea AB a curbei) şi mai mare decât t_2 (porţiunea CD a curbei) creşterea

1) S. M. Lipatov. Raport A. N. U.R.S.S., 48, 434 (1945).

lui P se supune destul de bine ecuației gazelor. Aceasta corespunde între limitele AB presiunii osmotice a micelilor, care nu se desfac încă. Incepând dela punctul B și până la punctul C are loc descompunerea micelilor si din această cauză se produce o creștere anormală a presiunii P. In punctul C se termină descompunerea micelilor în molecule și între limitele CD, P crește ca în cazul soluțiilor adevărate.

O curbă asemănătoare este și curba variației viscozității cu temperatura.

8. SARCINA PARTICULELOR

Sarcina particulelor se poate determina prin studiul fenomenului de electroforeză și al viscozității.

Kruyt [1]), comparând formula lui Einstein (44) pentru frecarea internă la solurile cu particule neîncărcate electric, cu formula lui Smoluchovski (114)

$$\eta_{sp} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 = 2{,}5\,\varphi \left[1 + \frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2 \right]$$

pentru solurile cu particule încărcate electric a ajuns la concluzia că, măsurând mărimea η se poate aprecia micșorarea potențialului ζ căci expresia pentru η_{sp} al particulelor încărcate electric conține mărimea

$$\frac{1}{\chi \eta_0 r^2} \left(\frac{D\zeta}{2\pi} \right)^2$$

care influențează asupra variației mărimii η_{sp}. Kruyt a luat spre cercetare hidrosolul electronegativ de agar și a determinat viscozitatea lui specifică η_{sp} la începutul și după adăugarea sărurilor cu cationi de diferite valențe și a constatat scăderea valorii η_{sp}. O scădere egală a η_{sp} corespundea unui număr diferit de cationi de valențe diferite: numărul cel mai mare de cationi era necesar în cazul unui cation monovalent (KCl), un număr mult mai mic în cazul unui cation bivalent ($BaCl_2$) și numărul scădea brusc pentru cationii tri- și tetravalenți, adică unei micșorări identice a η_{sp}, corespunzătoare unei micșorări identice a potențialului ζ, se poate aplica regula valenței.

In acest fel s'a dovedit că solurile hidrofile au o sarcină care

---

1) H. R. Kruyt, K. Z. 31, 338 (1922); H. R. Kruyt a. H. G. Bungenberg de Jong, Z. phys. ch. 100, 250 (1922); K. Beih, 28, 1 (1928).

poate fi anihilată sau micșorată prin ioni de sarcini contrare, adică în acest caz e valabilă regula valenței (regula lui Schulze-Hardy).

Particula descărcată nu coagulează în punctul isoelectric, căci rămâne al doilea factor de stabilizare — hidratarea. Pentru a îndepărta învelișul apos de pe particule, Kruyt adăuga hidrosolului o substanță care se hidratează ușor — alcool, acetonă. Aceste substanțe adăugate, legând la disolvare apa de moleculele lor, o scot dela particulele coloidale și le deshidratează. Din această cauză, particulele, lipsite întâi de sarcină, iar apoi de învelișul apos, coagulează, căci pierzând învelișul apos ele devin analoage particulelor unui sol hidrofob, care coagulează repede la pierderea sarcinii.

Să luăm din nou solul inițial de agar și să-i adăugăm alcool. Se va produce deshidratarea particulelor, distrugându-se astfel unul din factorii stabilizării — învelișul lichid — și va rămâne celălalt factor — sarcina electrică. Solurile care au drept factor stabilizant numai sarcina electrică vor fi hidrofobe. Kruyt a dovedit hidrofobia lor prin coagulare cu electroliți : astfel, de ex., pentru coagularea agarului deshidratat s'au putut folosi electroliți cu concentrație de coagulare, indicată în tab. 70.

Datele tabelei 70 arată că în acest caz se aplică regula valenței a lui Schulze-Hardy.

Tabela 70

Concentrația de coagulare a electroliților pentru agarul deshidratat

Electrolitul	γ în milimoli pe litru
K Cl	14
$Ba\,Cl_2$	0,53
$[CO(NH_3)_6]\,Cl_3$	0,33

In cazul soluțiilor adevărate nu există o asemenea relație.

Pe baza celor expuse se poate spune că substanțele deshidratante (alcoolul) fac ca solul hidrofil de agar să devină hidrofob. Kruyt presupunea că se produce o deshidratare complectă, totuși lucrările ulterioare [1]) au arătat că alcoolul elimină numai o parte

1) M. V. Ciapec. A. A. Mozgovoi și G. N. Tretiacov, Koll. J. I. 399 (1935).

din apă, legată slab de particulă, care de altfel și este factorul stabilizant, iar cealaltă parte a apei este atât de puternic legată de particula coloidală, încât ea poate fi foarte greu eliminată.

Pentru o explicare mai clară a procesului să ne uităm la schema (vezi figura 105), care arată trecerea treptată a unei particule hidrofile din starea I de stabilitate totală (sarcină și înveliș), prin îndepărtarea învelișului în starea II de particulă hidrofobă sau prin îndepărtarea sarcinii în starea isoelectrică III a unei particule ce nu coagulează, apărată de un înveliș hidratat. In stările III și II particula este stabilizată numai printr'un factor a cărui pierdere va produce coagularea particulei — în starea II cu ajutorul electroliților, iar în starea III — cu ajutorul substanțelor deshidratante (alcool), trecând în starea nestabilă IV.

Dacă particulele solului schimbă ușor semnul sarcinii, schema condițiilor de stabilitate se lărgește. Să luăm un sol hidrofil electronegativ, a cărui stabilitate se determină prin poziția V. Tratându-l cu o substanță deshidratantă îl vom trece în starea de sol hidrofob VI, când, pierzând sarcina lui sub acțiunea unui electrolit, el va coagula în poziția IV. Prin adăugare de electrolit la solul inițial V, îl trecem în starea isoelectrică III, în care solul este stabil datorită învelișului lichid. Adăugarea ulterioară de electrolit schimbă semnul sarcinii solului, trecându-l în starea I. Tratând solul cu substanțe deshidratante, îl trecem în starea II de sol hidrofob, care coagulează datorită electroliților.

Un asemenea caz de schimbare a semnului sarcinii solurilor este destul de comun pentru proteine, ceeace a fost remarcat de Hardy [1]) (1899) la acțiunea acizilor și alcaliilor. Schimbarea semnului sarcinii micelilor de proteină se observă prin metoda electroforezei. Hardy a arătat că există o stare a solului în care nu are loc deplasarea micelilor, nici spre anod, nici spre catod, adică există un punct isoelectric.

La aplicarea schemei cercetate pentru suspensii (vezi fig. 105) la coloizii liofili, trebue reținut că analogia într'o suspensie cu particule hidrofile și micelii coloizilor liofili este departe de a fi completă. Diferența constă din aceea că la suspensii particula are un nucleu solid cu o suprafață hidrofilă, care adesea este aplicată în mod artificial. In cazul micelului unui sol hidrofil nu există nucleu solid și o suprafață simplă, iar particula este un sistem complex, cu o suprafață foarte neregulată. Deaceea apa vine în atingere mult mai directă cu particula sa și suprafața hidrofilă ocupă cea mai mare parte din volumul particulei. Cu alte cuvinte, particula unui sol hidrofil pare să fie complect îmbibată cu apă, în

1) W. B. Hardy, Proc. Roy. Soc. L. 66, 110 (1900).

timp ce particulele solide ale suspensiei sunt legate de lichid numai la suprafață. Kruyt presupunea (în schema lui) că, capacitatea de a forma o sferă apoasă, adică de a lega apa, nu depinde de sarcină. Aceasta nu corespunde realității [1]). In punctul isoelectric hidratarea este mai mică [2]).

O serie de lucrări executate în laboratorul autorului, au arătat relația necondiționată între potențialul ζ al micelului și cantitatea de apă legată de el [3]).

9. SALIFIEREA

Prin introducerea în sol a unor substanțe care se dizolvă bine în acest lichid, se poate îndepărta învelișul lichid de pe particulă, făcând-o să fie mai puțin stabilă. Hidrosolurile care nu coagulează cu cantități mici de electroliți separă substanța coloidală la adăugarea unei mari cantități de săruri neutre care nu acționează chimic asupra coloidului. In acest fel se pot salifia proteinele din soluțiile apoase. Această metodă de separare a materiei coloidale se aplica cu mult înainte de desvoltarea noțiunilor asupra proceselor chimico-coloidale. Salifierea se face cu mari cantități de săruri de metale alcaline (câțiva moli) obținându-se astfel fulgi de coloid separat. Procesul este reversibil, și la diluarea soluției, precipitatul trece din nou în soluție [4]).

Fenomenul salifierii se aseamănă cu disoluția de echilibru a unor substanțe în unul și același solvent, ceeace indică Sörensen în lucrările lui (1918). Procesul de salifiere se aplică pentru separarea diferiților compuși din soluțiile apoase (de ex. a alcoolilor și a multor compuși organici).

Capacitatea de salifiere a electroliților depinde, după cum a arătat Hofmeister în anul 1888, de anionul sării. După activitatea lor anionii pot fi clasați în următoarea serie:

citrat	$>$	SO_4^{--}	$>$	acetat	$>$	Cl^-	$>$	NO_3^-	$>$	CNS^-
0,56		0,80		1,89		3,62		5,42		∞

Cifrele date sub denumirile anionilor arată concentrația în moli a sării de sodiu a anionului respectiv, care produce salifierea albuminei neutre de ou. Rodanura și iodura nu produc practic sa-

---

1) N. Marinescu, J. chim. phys. 28, 51 (1931).
2) V. I. Utocichin, Koll, J. 2, 399 (1936).
3) A. Dumanschi, M. Ciapec, T. Buravlev și E. Surâghina. Koll. J 3, 99 (1937).
4) Despre stabilitatea coloizilor liofili vezi N. P. Pescov, J. F. H. I. 605 (1930).

lifiere, chiar la concentraţii foarte mari. O astfel de serie se numeşte **liotropă**.

Acţiunea liotropă este în legătură cu hidratarea ionilor: cu cât este necesară mai multă apă pentru hidratarea ionului, cu atât rămâne mai puţină apă pentru solubilizarea substanţei şi salifierea se produce mai uşor. Intr'o serie analoagă se dispun şi cationii.

$Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+$ şi $Mg^{++} > Ca^{++} > Sr^{++} > Ba^{++}$

La proteine, ale căror proprietăţi depind în mare măsură de pH-ul mediului, seria ionilor care produc salifierea se poate **inversa**, adică ordinea este inversă şi semnul neegalităţii trebue mutat. Pentru o proteină în mediu alcalin proprietăţile de salifiere ale ionilor, corespund şirurilor citate. Pentru un mediu slab acid se produce inversarea, CNS^- şi NO_3^- salifiază mai puternic decât Cl^- SO_4^{--}, ceeace a fost observat de Posternak (1901) şi Pauli (1904). In prezenţa unei mari cantităţi de acid (aprox. 0,3 moli) proteina îşi schimbă proprietăţile şi fenomenul de salifiere devine ireversibil. Este important de menţionat că şirul de ioni indicat mai sus influenţează în aceeaşi ordine şi asupra altor fenomene, de ex. asupra solubilităţii cristaloizilor în apă, asupra tensiunii superficiale, asupra vitezei unor reacţii (saponificarea). O asemenea influenţă poartă numele de acţiune **liotropă** a ionilor.

In cazul solurilor de metale grele, fenomenul se complică. Se produc reacţii chimice vizibile între cationii metalelor grele şi proteine şi precipitatul format posedă alte însuşiri chimice: metalul se combină cu molecula proteinei. In acest caz procesul devine ireversibil (Pauli, Bechhold, Sörensen, Nortrop ş. a.).

Hidratarea se poate micşora nu numai prin introducerea unei mari cantităţi de sare, care necesită pentru disolvarea ei o mare cantitate de apă, ci şi cu alte substanţe puternic deshidratante, de ex. prin adăugarea de alcool, acetonă ş. a. Precipitarea sub influenţa compuşilor organici este câteodată ireversibilă.

Cazul salifierii cantitative (coagularea) hidrosolurilor a fost cercetat de autorul cărţii. Hidrosolurile coagulează sub influenţa unui amestec a doi neelectroliţi: unul — uşor solubil în apă (de ex. alcoolul) şi altul — greu solubil în apă, dar uşor solubil în primul neelectrolit (de ex. eterul, hidrocarburile). Pentru un număr imens de hidrosoli se poate găsi un raport între hidrosol, alcool şi eter, la care să se producă coagularea totală [1]). Dacă

---

1) A. Dumanschi şi A. P. Dumanscaia. Lucrările institut. central de bio-chimie şi industrie alimentară, 3,406 (1933); A. Dumanschi, Publicaţia institut, de cercetări pentru chimia coloidală fasc. I. 10 (1934).

corpul coagulat obținut se filtrează pe un filtru cântărit, se spală cu amestec coagulant (apă, alcool, eter) se usucă și se cântărește, se poate determina cantitatea de coloid care a existat în soluția apoasă. Pe aceasta se bazează metoda lui A. Dumanschi — determinarea gravimetrică a unui coloid în soluții apoase.

Această metodă de analiză cantitativă a unui coloid solubil în apă a fost folosită la controlul unei serii de fabricații când era necesar să se urmărească variația cantității de coloizi în soluțiile apoase. Prin această metodă s'a făcut controlul purificării soluțiilor (sucurilor) din industria zahărului; apoi în industria berei a fost determinată cantitatea de coloizi solubili în bere, în funcție de felul berei. In mod analog au fost cercetate și alte fabricații [1]).

Asupra salifierii (coagulării) cu neelectroliți influențează prezența electroliților. La anumite raporturi a acestor doi componenți se produce fenomenul de stabilizare și sensibilizare observat de Jirgensons [2]) și studiat prin metoda analizei fizico-chimice de către Dumanschi [3]).

Atât la salifierea cu săruri, cât și la salifierea cu neelectroliți are importanță pH-ul mediului, în special la separarea proteinelor amfotere.

La acțiunea electroliților se observă câteodată un fenomen original. Solul separat se adună întâi în picături lichide, care formează o a două fază lichidă. Picăturile se măresc și se obțin două lichide nemiscibile: unul din ele este solul concentrat, iar celălalt solul diluat. Acest fenomen de stratificare a hidrosolului în două faze lichide a fost denumit coacervare [4]). Procesul coacervării, ca și salifierea este în legătură cu hidrofilia sistemului, cu îndepărtarea apei libere a solventului cu sare sau cu altă substanță introdusă și cu greutatea de cedare a apei legate de particule, care se adună într'un ghem, împreună cu apa rămasă.

Fenomenul de coacervare se observă la amestecarea a două soluri liofile cu sarcini contrare.

In timp ce la amestecarea a două soluri hidrofile se observă coagularea, cu formarea unui precipitat obișnuit, la amestecarea a două soluri hidrofile cu sarcini contrare se observă o mărire a viscozității sistemului, o turburare și după o ședere de câteva ore amestecul se desface în două straturi lichide — se produce așa numita coacervare complexă. Aici are loc simultan și pierderea sarcinii și deshidratarea solurilor (Bungenberg de Jong).

---

1) A. Dumanschi, Coloizii solubili în apă în produsele industriei alimentare și importanța lor în procesele tehnologice. Piscepronizdat (1943).
2) B. Jirgensons, K. Z. 41, 331, 42, 59 (1927); 44, 285 (1936).
3) A. Dumanschi și N. C. Bondarenco, J. O. H. I, 933 (1931).
4) H. Bungenberg de Jong u. H. Kruyt, K. Z. 50, 39 (1930); H. Bungenberg de Jong, K. Z. 79, 223 (1937); 80, 221, 350 (1937).

Scanned with OKEN Scanner

10. PEPTIZAREA

In timp ce solurile luate în concentrații mari au o acțiune salifiantă asupra solurilor de proteine, solurile în concentrații mici au dimpotrivă o acțiune peptizantă. Globulinele, de pildă, se pot găsi în soluție numai în prezența de electroliți. Dacă electroliții se îndepărtează prin dializă din soluția de globulină, se produce separarea ei sub formă de precipitat, care se peptizează din nou la adăugarea electroliților.

Observăm aici un nou caz de coagulare, care este în legătură cu îndepărtarea peptizatorului din sol; acest caz se produce destul de des la purificarea hidrosolurilor prin dializă îndelungată.

Tabela 71

Peptizarea globulinei

Concentrația electrolitului în moli	Gradul de peptizare
	Electrolitul citrat de Na
0,0005	coagulare parțială
0,001	„ „
0,002	peptizare aproape totală
0,003	peptizare totală
	Electrolitul $La(NO_3)_3$
0,001	coagulare parțială
0,005	„ „
0,006	peptizare aproape totală
0,01	„ „ „
0,02	peptizare totală

Chick [1]) a cercetat peptizarea globulinei serului din sânge de cal cu electroliți și anume cu citrat de Na și La $(NO_3)_3$, luate în diferite concentrații (tab. 71). S'a constatat că la peptizarea cu citratul de sodiu micelii globulinei se încarcă negativ, iar la peptizarea cu La $(NO_3)_3$ ei se încarcă pozitiv.

In unele cazuri, de ex. la folosirea ca electrolit a $BaCl_2$ peptizarea nu dă particule cu sarcini determinate. Pentru fenomenul

1) H. Chick, Bioch. J. 7, 318 (1913).

peptizării globulinei există două explicații: 1) obținerea unor săruri anumite ale proteinelor, solubile în apă; și 2) adsorbția sărurilor peptizatorilor.

11. SOLURILE LIOFILE CA ELECTROLIȚI

Din cauză că particula coloidală posedă o suprafață de separație cu mediul, la disociația electrolitică joacă rol numai suprafața și moleculele care se găsesc pe ea și sunt capabile să se disocieze. De aici provine studiul lui Pauli despre complexul **ionogen** pe suprafața particulei coloidale.

Solurile liofile nu au o suprafață netă de separație, pe care să se poată forma un complex ionogen decelabil. La aceste soluri conductibilitatea electrică se determină prin disociația grupelor ionogene care există ca atare la moleculele polimerilor. Electroliții mai importanți sunt solurile de proteine (soluțiile).

Structura polipeptidică a proteinelor explică proprietățile proteinelor ca electroliți.

Radicalii moleculei de proteină au următorul caracter: radicalii hidrocarbonați neutri, grupe amino NH_2 cu caracter bazic și grupa peptidică CO NH, care mărește aciditatea carboxilului. Prezența simultană a radicalului acid și bazic face ca molecula de proteină să fie amfoteră (amfolit), având un caracter bazic, când predomină influența grupei amino:

$$[R' \,.\, NH_3 \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COOH]^+ + HO^-,$$

și caracter acid, când predomină influența grupei carboxil

$$[R' \,.\, NH_2 \,.\, CONH\ R'' \,.\, COO]^- + H^+.$$

Caracterul acid al proteinei se observă în prezența bazelor prin formare de săruri

$$R'NH_2 \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COO\ Na \rightarrow$$
$$\rightarrow [R' \,.\, NH_2 \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COO]^- + Na^+.$$

Caracterul bazic se observă în prezența acizilor:

$$R'NH_3 \,.\, CONH.\ R''.COOH \rightarrow [R'NH_3 \,.\, CONH\,R''.\ COOH]^+ + Cl^-$$

Astfel, concentrația ionilor de hidrogen sau *pH*-ul mediului determină sarcina particulei (ionului) de proteină, care poate fi anion sau cation [1]).

---

1) Amănunte asupra proprietăților hidrosolurilor de proteină vezi V. Pauli și E. Valko, Chimia coloidală a proteinelor (trad.) 1936.

Inafară de aceasta, proteinele pot forma un **strat dublu** care se obţine prin disociaţia electrolitică simultană a grupelor carboxil şi amino:

$$R' \,.\, NH_3^+ \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COO^-.$$

Existenţa unor astfel de ioni la aminoacizi a fost arătată de G. Bredig şi F. Kister, care i-au denumit **ioni amfoteri** sau amfiioni. Apoi E. Adams şi mai târziu N. Bjerrum [1]) (1923) au ajuns la concluzia că aminoacizii există în soluţii apoase în formă neutră, nu sub formă de molecule nedisociate, ci mai ales sub formă de amfiioni. O reprezentare analoagă poate fi transferată şi asupra moleculei de proteină. In acest caz în molecula de proteină vor alterna grupele NH_3, încărcate pozitiv, cu grupele COO, încărcate negativ. In consecinţă, molecula filiformă, alungită, de proteină, în stare de anion sau cation, care în punctul isoelectric constă în special din amfiioni, se va încolăci în spirală [2]) sub influenţa radicalilor pozitivi şi negativi, aşa cum se arată în fig. 138.

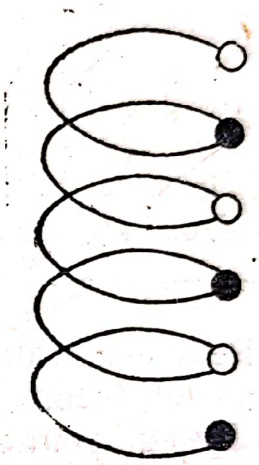


Fig. 138. — O moleculă în spirală de proteină în punctul isoelectric.

Nu este greu, pornind dela ionul neutru amfoter, de dat o schemă de formare a cationilor şi anionilor de proteină, în funcţie de *pH*-ul mediului, ceeace se vede din următoarele:

1) în mediu acid excesul de ioni H^+ dă un cation

$$R' \,.\, NH_3^+ \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COO^- + H^+ \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows R' \,.\, NH_3^+ \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COOH;$$

2) în mediu alcalin excesul de ioni OH^- dă un anion:

$$R'NH_3^+ \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COO^- + OH^- \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows R'NH_2 \,.\, CONH \,.\, R'' \,.\, COO^- + H_2O.$$

12. STAREA ISOELECTRICĂ

Poziţia punctului isoelectric este determinată de *pH*-ul mediului, la care moleculele de proteină se găsesc în stare nedisociată, sau sub formă de amfiioni.

---

1) N. Bjerrum, Z. phys. Ch. 104, 147 (1932).

2) H. Zocher u. F. Stiebel, Z. phys. ch. 147, 432 (1930); E. Gorter u. F. Grendel, Bioch. Z, 201, 391 (1930); K. H. Meyer şi H. Mark, Structura polimerilor organici înalţi (trad.) 156 (1932).

In tab. 72 sunt date valorile (H^+) pentru punctele isoelectrice ale unor proteine, obținute ca rezultat al experiențelor lui Michaelis [1]) și Sörensen [2]). Știind că în punctul neutru $(H^+) = 0{,}93.10^{-7}$. vedem că proteinele au punctul isoelectric în mediul acid, căci $(H^+) > 0{,}93.10^{-7}$.

Tabela 72

Valorile $[H^+]$ pentru punctele isoelectrice ale unor proteine

Proteinele	$[H^+]$norm	pH	Proteinele	$[H^+]$norm	pH
glutina	$2{,}5.10^{-5}$	4,6	gliadina	$6{,}0.10^{-6}$	5,2
caseina	$2{,}4.10^{-5}$	4,6	globulina	$3{,}6.10^{-6}$	5,4
gelatina	$2{,}0.10^{-5}$	4,7	edestina	$1{,}4.10^{-7}$	6,8
serum albumina	$2{,}0.10^{-5}$	4,7	hemoglobina	$1{,}8.10^{-7}$	6,7
albumina din ou	$1{,}53.10^{-5}$	4,79	gliadina	$1{,}74.10^{-6}$	5,76

Pentru a transforma valorile (H^+) în valorile indicelui de hidrogen pH, trebue luat logaritmul cu semn schimbat al acestui număr. De ex., pentru apă

$$[H^+] = 9{,}3.10^{-8};$$

atunci:

$$lg\,[H^+] = -8 + log\,9{,}3 - lg\,[H^+] = pH = 8 - log\,9{,}3 = 7{,}03.$$

Dacă (H^+) se recalculează în pH-urile corespunzătoare, atunci pentru proteinele citate pH-ul punctului isoelectric este mai mic decât 7,03.

Pentru unele proteine insolubile în apă (lâna, mătasea, fibrina) valorile pH-ului, în punctul isoelectric sunt următoarele (după Pauli și Valko [3]):

lână	4,9
mătase	5,1
fibrină	6,4

Mătasea, lâna, fibrina, albumina și proteinele sunt în general încărcate pozitiv în mediu acid și negativ în cel alcalin.

Datorită caracterului amfoter al moleculelor de proteine, miș-

1) L. Michaelis, Bioch. Z. 28, 193 (1910); 33, 456 (1911).
2) S. Sörensen, Z. physiol. Ch. 103, 197 (1919).
3) W. Pauli u. E. Valko, Elektrochimie der Kolloide, 443, Wien, 1929.

carea proteinei la electroforeză va varia mult în funcție de concentrația ionilor H^+ al mediului.

Astfel, la electroforeza solului de serum-albumină în punctul isoelectric pH = 4,7 și $(H^+) = 2{,}0.10^{-5}$; electroforeza nu se produce (lipsește sarcina electrică), la $(H^+) > 2{,}0.10^{-5}$ se observă electroforeza spre catod, adică micelii sunt încărcați pozitiv; la $(H^+) < 2{,}0.10^{-5}$ mișcarea este îndreptată spre anod, adică micelii sunt încărcați negativ [1]).

Exemplul cercetat arată importanța mărimilor (H^+) și pH în studiul sistemelor coloidale. [2])

Din datele tab. 73 se vede cât de mult se schimbă proprietățile solurilor de coloizi hidrofili în punctul isoelectric.

Nu este greu de găsit relația între concentrația ionilor de hidrogen (H^+) și constantele disociației electrolitice a apei, a soluțiilor apoase de proteină bazică sau acidă în punctul isoelectric. Să notăm particula de proteină cu *M*.; atunci disociația proteinei, ca amfolit, se va produce după schema următoare:

$$\text{proteină bazică } M \rightleftarrows A^+ + OH^-$$
$$\text{proteină acidă } M \rightleftarrows A^- + H^+.$$

Tabela 73

Proprietățile solurilor de proteine în punctul isoelectric
(după Schade)[3]

Indicii	Solul isoelectric de proteină	Proteina încărcată electric
sarcina electrică	n'are	+ sau —
hidratarea	mică	puternică
coagularea cu alcool	totală	mică
viscozitatea	mică	mare
conductibilitatea electrică	foarte mică	mai mare
presiunea osmotică	neglijabilă	mai mare
tendința către transformări ireversibile	mare	mai mică

1) L. Michaelis u. H. Davidson, Bioch. Z. 33, 456 (1911).
2) L. Michaelis, Die Wasserstoffionen-Konzentration, Berlin, 1922.
3) G. Schade, Chimie fizică (trad.) 52.

Pe baza echilibrului chimic, avem:

$$[A^+] \cdot [OH^-] = K_0 M \text{ şi } [A^-] \cdot [H^+] = K_k M \qquad (140)$$

unde K_0 este constanta de disociere a proteinei bazice, iar K_k = constanta de disociere a proteinei acide. Cum drept solvent s'a luat apa, între concentraţiile ionilor de hidrogen şi hidroxil există relaţia:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K_w \qquad (141)$$

Gradul de disociere a unui amfolit în stare acidă sau bazică este acelaş ($A^+ = A^-$). Inafară de aceasta, toate cele trei ecuaţii de echilibru trebue să fie satisfăcute. Pentru a contopi condiţiile de echilibru într'o singură ecuaţie vom împărţi ecuaţiile (140), iar din ecuaţia (141) vom înlocui (OH^-); vom avea;

$$\frac{[A^+] \cdot [OH^-]}{[A^-] \cdot [H^+]} \quad \frac{[A^+]}{[A^-] \cdot [H^+]^2} \cdot K_w \quad \frac{K_0}{K_k}$$

In punctul isoelectric, datorită egalităţii gradelor de disociere

$$[A^+] = [A^-],$$

de unde

$$\frac{K_w}{[H^+]^2} = \frac{K_o}{K_k} \text{ sau } [H^+] = \sqrt{\frac{K_k \cdot K_w}{K_o}} \qquad (142)$$

Ecuaţia e valabilă în absenţa altor electroliţi. Formula (142) determină concentraţia ionilor de hidrogen în punctul isoelectric dacă se cunosc constantele K_k, K_w şi K_o.

Constanta de disociere [1]) a apei are următoarele valori:

$$\text{la } 18^0,\ K_w = 0{,}74 \cdot 10^{-14};\ \text{la } 20^0\ K_w = 0{,}86 \cdot 10^{-14} \text{ şi la } 25^0,$$

$$K_w = 1{,}27 \cdot 10^{-14}$$

ceeace corespunde următoarelor concentraţii ale ionilor de hidrogen: la 18^0 $[H^+] = 0{,}86.10^{-7}$, la 20^0 $[H^+] = 0{,}93.10^{-7}$ şi la 25^0 $[H^+] = 1{,}3.10^{-7}$.

In prezenţa sărurilor neutre valoarea pH-ului care caracterizează punctul isoelectric al amfolitului se micşorează sau se măreşte. Această deplasare se explică prin adsorbţia inegală a anionului şi cationului sării adăugate.

1) L. Michaelis. Die Wasserstoffionen-Konzentration, Berlin, 1922.

Sarcina particulei se determină în acest caz nu numai prin diferența între ionii H^+ și OH^- adsorbiți de particulă, ci și prin adsorbția ionilor sării.

Astfel, în prezența sărurilor neutre, punctului isoelectric nu-i corespunde numai o egalitate a ionilor (H^+) și (OH^-) adsorbiți, ci în general o egalitate între anioni și cationi.

Starea în care amfolitul absoarbe un număr egal de ioni H^+ și OH^- a fost denumită de Sörensen [1]) stare **isoionică.**

13. ECHILIBRUL LUI DONNAN

La studiul fenomenelor de difuziune, osmoză și ultrafiltrare, s'a presupus că ionii cristaloizilor trec complect liber printr'o membrană, care nu reține decât micelii și solurile. Totuși, Donnan [2]) a arătat că la dializa solurilor-electroliți, fenomenul este mai complex. Se stabilește un așa numit **echilibru de membrană,** în care ionii electrolitului adăugat intră în echilibru cu ionii coloidului, din care cauză nu tot electrolitul adăugat poate trece prin membrană. Deaceea presiunea osmotică a coloidului nu depinde numai de particulele și ionii solului, ci și de ionii electrolitului, care se găsesc cu aceștia într'un echilibru de membrană.

Din considerentele ce urmează se va putea înțelege cum influențează echilibrul de membrană asupra valorii presiunii osmotice.

Să presupunem că într'un osmometru, ai cărui pereți sunt impermeabili pentru particulele coloidale se găsește un sol-electro-

Tabela 74

Schema echilibrului de membrană

Starea inițială		Starea de echilibru	
în osmometru	în exterior	în osmometru	în exterior
$K_0^- + Na^+$	$Cl^- + Na^+$	$K_1^- + Na^+ + Cl^-$	$Cl^- + Na^+$
$c_1 + c_1$	$c_2 + c_2$	$c_1 + (c_1 + x) + x$	$(c_2 - x) + (c_2 - x)$
		p'_1	p'_2

1) S. Sörensen, K. Linderström-Lang a. E. Lang, C. r. Lab. Carlberg, 16, 5 (1926); J. Gen. Physiol. 8, 543 (1927); A. Pasânschi și Z. Zolotareva, J. F. H. 8, 1, 15 (1936).

2) F. Donnan. Z. Elektroch. 17, 572 (1911) ; H. Freundich, Kapillarchemie, II 322, 4 Aufl. 1930.

Scanned with OKEN Scanner

lit, cu concentrația c_1 a ionului coloidal Ko și concentrația c_1 a ionului care se găsește în echilibru cu primul, de ex. Na^+.

Să presupunem că la exteriorul osmometrului nu se găsește apă pură, ci o soluție de electrolit (de ex. NaCl), care are un ion comun (Na^+), concentrația acestui electrolit fiind c_2. Pentru o soluție diluată și un electrolit tare, disociația poate fi considerată complectă. Să presupunem că pentru stabilirea echilibrului e necesar ca o cantitate x de electrolit să treacă în osmometru. Atunci se vor stabili concentrațiile indicate în tab. 74.

Să notăm prin p cu indicii respectivi presiunea osmotică a soluțiilor noastre.

Se vede că după stabilirea echilibrului în osmometru va fi o presiune

$$p'_1 = RT(c_1 + c_1 + x + x) = 2RT(c_1 + x)$$

și o contrapresiune

$$p'_2 = RT(c_2 - x + c_2 - x) = 2RT(c_2 - x)$$

de aici $p'_1 - p'_2$ este egal cu presiunea osmotică p, ce se măsoară cu osmometrul:

$$p = p'_1 - p'_2 = 2RT(c_1 - c_2 + 2x) \qquad (143)$$

Dacă nu am lua în considerație echilibrul de membrană, am socoti că presiunea osmotică a solului electrolit este egală cu presiunea osmotică a ionilor lui

$$p_s = 2RTc_1 \qquad (144)$$

Impărțind expresiile (143) la (144), avem

$$\frac{p}{p_s} = \frac{c_1 - c_2 + 2x}{c_1} \qquad (145)$$

Mărimea x are pentru starea de echilibru o valoare determinată, care poate fi calculată în modul următor:

Să trecem din osmometru în exterior un gram echivalent de cation Na^+, capabil să difuzeze prin membrană; atunci, pentru un ion n valent, vom avea:

$$nF = RT \cdot \ln \frac{c_1 + x}{c_2 - x} = RT \cdot \ln \frac{[\text{cation}]_{osm}}{[\text{cation}]_{ext.}}$$

Să trecem din osmometru în exterior un gram echivalent de anion Cl, capabil să difuzeze prin membrană; atunci

$$-nF = RT \cdot \ln \frac{x}{c_2 - x} = RT \cdot \ln \frac{[\text{anion}]_{osm.}}{[\text{anion}]_{ext.}}$$

Deoarece cantităţile de electricitate nF sunt egale, atunci:

$$RT \ln \frac{[\text{cation}]_{osm}}{[\text{cation}]_{ext}} = -RT \ln \frac{[\text{anion}]_{osm}}{[\text{anion}]_{ext}}$$

de unde

$$[\text{cation}]_{osm} \times [\text{anion}]_{osm} = [\text{anion}]_{ext} \times [\text{cation}]_{ext} \qquad (146)$$

Ecuaţia obţinută permite formularea condiţiilor echilibrului lui Donnan în modul următor: echilibrul se atinge atunci când produsul concentraţiilor a doi ioni, capabili să difuzeze (anion şi cation) de o parte a membranei este egal cu produsul concentraţiilor aceloraşi ioni de cealaltă parte a membranei, în cazul nostru al ionilor Na^+ şi Cl^-.

Inlocuind concentraţiile, vom avea:

$$-RT \cdot \ln \frac{x}{c_2 - x} = RT \cdot \ln \frac{c_1 + x}{c_2 - x},$$

sau

$$\frac{c_2 - x}{x} = \frac{c_1 + x}{c_2 - x}$$

de unde

$$x(c_1 + x) = (c_2 - x)^2,$$

$$x = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \qquad (147)$$

Inlocuind x în expresia (145) avem

$$\frac{p}{p_s} = \frac{c_1 + c_2}{c_1 + 2c_2}; \qquad (148)$$

de aici se vede, că dacă concentraţia electrolitului adăugat este mică, adică $c_2 < c_1$ şi se poate neglija, atunci

$$p = p_s,$$

adică presiunea p este egală cu presiunea osmotică a solului. Dacă însă $c_1 < c_2$, așa încât concentrația solului să se poată neglija, atunci:

$$\frac{p}{p_s} = \frac{c_2}{2c_2} = \frac{1}{2} \quad \text{sau} \quad 2p = p_s,$$

adică presiunea osmotică reală a solului este egală cu dublul presiunii măsurate. Intre aceste limite se dispun valorile p_s la diferite concentrații de electrolit:

$$p_s = kp$$

sau

$$1 < k < 2.$$

Donnan a arătat că expresia (146) este aplicabilă și în cazurile când de ambele părți ale membranei nu există ioni comuni.

Nu este greu de calculat fracțiunea de electrolit care trece în solul din dializor. Pentru aceasta să scriem expresia (147) sub forma următoare:

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2},$$

unde $\frac{x}{c_2}$ exprimă fracțiunea de electrolit, care a trecut la coloid.

La o cantitate mare de electrolit, când $c_2 > c_1$ mărimea se poate neglija și atunci

$$\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{2c_2} = \frac{1}{2},$$

adică electrolitul se distribue egal de ambele părți ale membranei și se află astfel presiunea reală p a soluției coloidale.

In cazul când cantitatea de electrolit este mică, iar cantitatea de coloid mare, adică $c_1 \gg c_2$, atunci $\frac{x}{c_2} = \frac{c_2}{c_1}$, care este o valoare foarte mică, sau, cu alte cuvinte, aproape tot electrolitul rămâne în soluția exterioară.

Dacă $\frac{c_2}{c_1} = 100$, NaCl se distribue practic egal între ambele soluții $\frac{x}{c_2} = \frac{1}{2}$. Dacă $\frac{c_2}{c_1} = 0{,}01$ atunci 99% din NaCl rămân la exterior și numai 1% trece în osmometru.

Echilibrul lui Donnan are o mare însemnătate în toate procesele de difuziune a electroliților în prezența coloizilor.

14. SOLVATAREA (LIOFILIA)

Coloizii liofili trebue să aibă prin natura lor afinitate pentru apă, formând anumiți hidrați și adsorbindu-i la suprafața micelilor. Cantitatea de apă astfel legată la 1 g de substanță uscată, determină proprietățile hidrofile ale substanței coloidale.

Solvatarea suprafeței este în legătură cu căldura de umectare. In mod analog, udând cu apă prafurile de amidon, gelatină ș. a. se poate determina cantitatea minimă de apă, după adăugarea căreia nu se mai elimină căldură la o umectare ulterioară.

Această cantitate de apă, pe care o vom denumi **apă legată adsorbtiv,** determină hidrofilia substanței coloidale. De exemplu, pentru gelatină această cantitate de apă este 40% din cantitatea de substanță uscată (Rosenbom, A. V. Dumanschi). Apa se leagă atât prin forțe superficiale de adsorbție, cât și prin forțe chimice în jurul radicalilor heteropolari (OH, NO_3 NH_2 ș. a.).

Apa legată, având o rezervă mai mică de energie (legarea este un fenomen exoterm) posedă unele însușiri particulare în comparație cu apa obișnuită. Astfel, constanta ei dielectrică este foarte mică; ea este egală cu aprox. 2,2 în loc de 81. Apa legată are o densitate mare și pierde proprietățile ei de solvent.

Folosind ultima proprietate, Gortner și Newton[1]) (1922) au elaborat o metodă crioscopică pentru determinarea apei legate. Se lua o probă de hidrosol, care conținea exact 10 g de apă și se determină coborîrea temperaturii de congelare și depresiunea Δt_1. Probei luate de hidrosol i se adăugau 0,01 moli zaharoză, care, disolvându-se în 10 g apă, trebue să formeze o soluție normală de zaharoză dacă toată apa ar fi liberă.

Din experiență se determină coborîrea punctului de congelare Δt_2 a hidrosolului cu zaharoza. Mărimea $(\Delta t_2 - \Delta t_1)$ este egală cu coborîrea punctului de congelare în raport cu solul. Constanta moleculară de depresiune se consideră $K = 2{,}085$ în locul celei obișnuite $= 1{,}86$, din cauză că zaharoza formează un hexahidrat. Dacă toată apa din sistem ar fi fost liberă, atunci mărimea $\Delta t_2 - \Delta t_1$ ar fi trebuit să fie egală cu 2,085; experiența dă:

$$\Delta t_2 - \Delta t_1 > 2{,}085;$$

adică o parte din apă (x g) nu participă la disolvare. Deaceea ecua-

1) R. Gortner, Bazele biologiei I, Coloizii (trad.) 183, (1933). A. Dumanschi. Liofilia sistemelor disperse. 109, V G U, 1940 Koll 1, 9, 355 (1947).

ţia pentru determinarea cantităţii de apă [1]) legată va avea forma următoare:

$$\lambda = \frac{982\,\Delta t_2 - 1000\,\Delta t_1 - 1860}{\Delta t_2 - \Delta t_1} \qquad (149)$$

Prin această metodă s'au făcut multe determinări.

Cantitatea de apă legată se poate determina şi altfel. Dacă solul se congelează, atunci se va congela numai apa liberă, cea legată adsorbtiv rămânând adsorbită. Introducând solul congelat într'un calorimetru se determină cantitatea de apă îngheţată, adică liberă după căldura de topire. Ştiind cantitatea totală de apă din sistem, se calculează cantitatea de apă legată (Tones[2]). Prin această metodă s'a determinat că 1 g de gelatină uscată are 1,86—2,14 apă legată, iar agarul — 4,15 g. Aceste valori ale apei legate caracterizează solvatarea sistemului.

Pentru determinarea solvatării (cantitatea de apă legată, sau de alt mediu) are o mare importanţă măsurarea valorii constantei dielectrice a solurilor.

Orice fixare a dipolilor lichidului la orientarea lor în jurul ionilor sau a suprafeţei duce la micşorarea constantei dielectrice. Folosindu-se această proprietate a dipolilor apei legate, s'a propus o metodă pentru determinarea ei cantitativă [3]).

Această metodă constă în următoarele:

Să presupunem că micelul coloidal este un dipol; atunci, polarizarea moleculară a soluţiei este

$$\pi_{1,2,3} = \frac{D-1}{D+2}\cdot[M(c_1+c_2)+M_3 c_3]\,\frac{1}{\delta} = \pi_1 c_1 + \pi_2 c_2 + \pi_3 c_3.$$

Pentru polarizarea specifică avem:

$$\pi'_{1,2,3} = \frac{D-1}{D+2}\cdot\frac{1}{\delta} = \pi_1' n_1 + \pi_2' n_2 + \pi_3' n_3 \qquad (150)$$

(cantitatea totală de apă $s = n_1 + n_2$);

unde D este constantă dielectrică a soluţiei; $[M_1(c_1+c_2)+M_3c_3]$ — compoziţia moleculară a soluţiei; δ — densitatea soluţiei; π_1 — polarizarea moleculară a apei libere $= \frac{D_1-1}{D_1+2}\cdot\frac{M}{\delta} = 0{,}9634.18$; $D_1 = 81$ π_2 — polarizarea moleculară a apei legate $= \frac{D_2+1}{D_2+2}\cdot\frac{M}{\delta_2}$; $D_2 = 2{,}2$; π_3 — polarizarea moleculară a coloidului disolvat; n_1, n_2, n_3 — grame de apă liberă, legată şi de coloid.

---

1) Deducerea este dată în cartea lui A. Dumanschi, Liofilia sistemelor disperse, 109 (1940).

2) R. Gortner. I Coloizii, 190; A. Dumanschi, Liofilia sistemelor disperse 143 (1940).

3) N. Marinescu, J. Chim. phys. 28, 53 (1931).

Determinând mărimile $\pi'_{1,2,3}$; π'_1; π'_2; π_3' şi cunoscând s şi n_3, calculăm mărimea n_2.

In câmpul electric static toţi dipolii se orientează în câmpul de forţe. De aici urmează că D (vezi ecuaţia 150) al soluţiei apoase este întrucâtva mai mare, $D = 80$, datorită prezenţei micelilor mari. In cazul unui pol variabil, orientarea dipolilor (în pol) urmează variaţia câmpului de forţe, dar dacă frecvenţa creşte într'atât încât dipolii micelilor cu moleculele adsorbite de apă, din cauza masei lor mari şi a frecării cu mediul nu vor putea urma variaţiile câmpului electric, membrul $\pi_3 c_3$ al acestei ecuaţii dispare şi constanta dielectrică D a soluţiei se micşorează dela A la B (fig. 139).

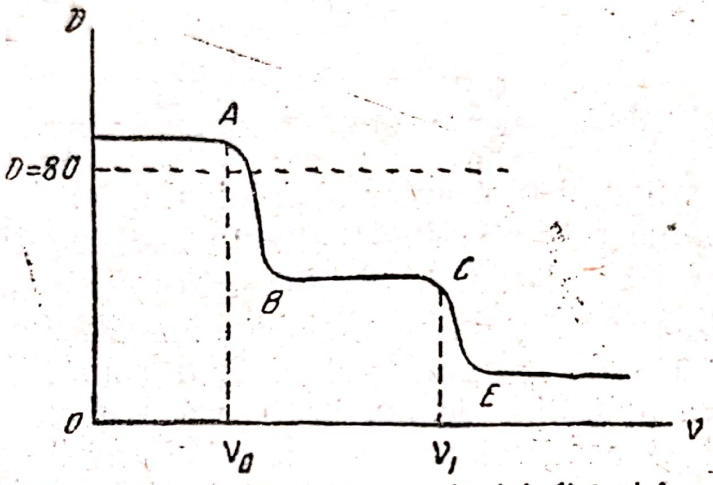


Fig. 139. — Variaţia constantei dielectrice a unui hidrosol cu frecvenţa variaţiilor câmpului electric.

La o creştere a frecvenţei până la ν_1, moleculele apei nu vor putea nici ele să urmeze variaţiile câmpului, din care cauză D va scădea din nou brusc dela C la E. Rămâne numai polarizarea de deplasare (ecuaţia 135) la miceli şi la moleculele de apă (polarizarea electronilor).

Frecvenţa oscilaţiilor poate fi exprimată prin c — viteza de propagare a undei (viteza luminii) şi prin lungimea de undă λ

$$\frac{c}{\lambda} = \nu$$

Mărimea inversă cu frecvenţa, $\frac{1}{\nu} = \frac{\lambda}{c} = \theta$, este egală cu timpul în decursul căruia molecula (micelul) trebue să se orienteze în câmpul de forţe.

In punctul A (momentul opririi micelului) frecvenţei ν_0 îi corespunde timpul θ, care se numeşte timpul de relaxare a particulei. Timpul de relaxare a unei particule sferice este după Debye [1])

$$\theta = \frac{4\pi}{RT} \cdot Nr^3 \eta_0 \qquad (151)$$

1) P. Debye, Moleculele polare (trad.) ONTI, 1922.

Volumul unei molecule-gram de coloid cu stratul solvatat este

$$MV = \frac{4}{3}\pi Nr^3$$

Inlocuind în ecuaţia precedentă, vom avea:

$$\theta = \frac{3}{RT} \cdot VM\eta_0$$

de unde

$$MV = \frac{RT}{3\eta_0} \cdot \text{ sau } MV = \frac{RT}{3\eta_0} \cdot \frac{\lambda}{c}$$

Cunoscând volumul molecular al coloidului, fără apa de hidratare, se determină prin diferenţă volumul apei legată de un grammol sau de un gram de coloid. Astfel, prin folosirea acestei metode s'a determinat că 1 g de hemoglobină leagă 2,6 g apă, 1 g amidon — 0,50 g apă şi 1 g gumă arabică 0,03 g apă.

Cercetarea soluţiilor de acetilceluloză [1]) într'o serie de solvenţi a arătat că acetilceluloza are o solvatare diferită faţă de diverşi solvenţi şi anume: 1 g acetilceluloză leagă

toluidină	0,4388 g.
anilină	0,4275 „
acetat de metil	0,3258 „
metilglicol acetat	0,186 „
metilglicol	0,154 „

In timpul de faţă determinarea constantei dielectrice şi a polarizării a căpătat o largă răspândire la studiul sistemelor coloidale (Kruyt, Onsley ş. a.) şi permite clarificarea multor probleme referitoare la aceste sisteme complexe [2]).

In concluzie trebue menţionat că o micşorare mai puţin bruscă a valorii constantei dielectrice arată că sistemul este polidispers [3]). Cercetarea proprietăţilor lichidului legat adsorbtiv (a apei) arată nu numai prezenţa în stratul solvatat a straturilor monomoleculare de molecule orientate, ci şi a celor polimoleculare şi dependenţa mărimii acestui strat de temperatură (el se micşorează cu creşterea temperaturii), de potenţialul ζ şi de prezenţa altor substanţe disolvate.

---

1) W. Haller u. U. Ortloff, K. Z. 59, 137 (1922); M. Tokei u. H. Erbing. K. Z. 94, 312 (1941).

2) H. R. Kruyt u. H. Kunst, K. Z. 91, 1 (1940).

3) A. Dumanschi şi M. Barvinoc, Koll. J. 5, 639 (1939).

Scanned with OKEN Scanner

In literatura științifică există o explicație foarte neclară a solvatării. Singura determinare justă a acestei noțiuni se exprimă prin următoarea formulare: capacitatea suprafeței și a radicalilor de a lega solventul prin forțe moleculare se numește solvatare; ea determină liofilia (hidrofilia) sistemului față de lichidul dat. Reținerea lichidului de particule, sau de întreg sistemul prin alte metode (mecanisme) nu determină valoarea solvatării. In acest caz moleculele sunt reținute, de ex., prin forma geometrică a particulelor (analog unui lichid care se găsește într'un săculeț osmotic semipermeabil). Lichidul legat prin solvatare capătă o serie de însușiri particulare: densitate, capacitate calorică, constanta dielectrică, orientarea moleculelor ș. a.[1]).

15. TENSIUNEA SUPERFICIALĂ

Tensiunea superficială care la solurile hidrofobe este practic egală cu tensiunea superficială a apei, are la solurile hidrofile o valoare perfect determinată; în aceasta constă diferența esențială între aceste două forme de soluri.

Există atât substanțe tensioactive cât și inactive. Din cele tensioactive fac parte săpunurile[2]), care chiar la concentrații mici micșorează mult tensiunea superficială. Aici se evidențiază într'o mare măsură influența timpului la stabilirea echilibrului, din care cauză se observă o mare diferență între valorile statice și dinamice ale tensiunii superficiale σ după cum se vede din tab. 75. Pentru stabilirea echilibrului este necesar un timp destul de îndelungat, care se măsoară în secunde, sau chiar în mi-

Tabela 75

Tensiunea superficială statică și dinamică[3])

Solurile	σ statică	σ dinamică
apa	73	73
soluția de oleat de Na (0,0025%)	53	77
soluția de oleat de Na (0,25%)	25	77
soluția de oleat de Na (1,25%)	25	60
soluția de saponină	51	71

1) A. Dumanschi, Liofilia sistemelor disperse V. G. U. 6 și următoarele.
2) L. Lascaray, K. Z. 34, 73 (1924).
3) H. Freundlich, Kapillarchemie, 735, 3 Aufl. 1923.

nute. In mod analog se comportă și solurile altor coloizi (proteinele).

După cum la soluțiile adevărate există substanțe superficiale inactive, tot așa și printre solurile liofile există substanțe puțin active, ca de ex. amidonul, dextrina [1]).

Ca exemplu să cercetăm câteva hidrosoluri, indicate în tabloul 76.

Tabela 76

Activitatea superficială [2])

Hidrosolurile	Concentrația în %	σ
gumă arabică	4,3	73,4
glicol	0,375	72,5
leucină	0,655	66,6
albumină de ou	0,5	63,0
albumină de ou	1,0	50,0
peptonă (Witt)	1,0	50,2
cascină	1,0	49,1

Pentru comparație s'au dat valorile tensiunii superficiale a produselor cristaline de descompunere a proteinelor. Din datele acestei tabele se vede că proteinele sunt aproape tot atât de tensioactive ca și substanțele cristaloide tensioactive (leucina, glicocolul). Guma arabică aparține substanțelor inactive [3]).

Pentru activitatea superficială a solurilor amfotere (proteinele) are o mare însemnătate valoarea pH-ului; valoarea tensiunii superficiale nu variază paralel cu variația pH-ului, ci are un minim în punctul isoelectric, adică în punctul de hidratare și disociație minimă. Conform cercetărilor lui Ermolenco [4]) acest minim se găsește la gelatină la pH = 4,7 și, înafară de aceasta există două maxime: unul la pH = 2,85 și altul în domeniul alcalin la pH = 8,3. O asemenea influență a pH-ului asupra tensiunii superficiale a proteinelor a fost menționată de mulți autori [5]); totuși nu există încă o concordanță completă între datele diferitelor cercetări [6]).

1) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, Dresden, 294 (1927).
2) Th. Ackermann, K. Z. 69, 87 (1934).
3) H. Schleiffer, K. Z. 30, 273 (1922).
4) N. Ermolenco, K. Z. 48, 141 (1929).
5) Articolul lui Bottazi în Colloid Chemistry, II, 121 (1928).
6) J. Johnston a. G. Peard, Bioch. J. 19, 281 (1925); 20, 821 (1925).

In calitate de substanțe tensioactive, solurile liofile trebue să dea la suprafața de separație a două faze, de ex. lichid-gaz, un strat de adsorbție în care se concentrează substanța. In concentrații atât de mari, solul trebue să capete structura unui gel, iar fenomenul poate fi ireversibil, adică substanța care s'a separat în pelicula superficială nu va mai trece din nou în soluție; se produce, de pildă, denaturarea proteinelor. Deasemenea, un fenomen ireversibil de adsorbție se observă și la limita de separație a două lichide. Prin aceasta se explică coagularea, care ne este deja cunoscută, prin agitarea hidrosolului cu un lichid organic nemiscibil.

Astfel, în aceste cazuri pelicula se arată a fi un gel bidimensional, adesea ireversibil, care amintește prin însușirile sale un corp solid, explicându-se astfel rezistența deosebită a unor asemenea pelicule, observată la spume. Această proprietate o folosim în practică pentru obținerea unor emulsii stabile. De aici devine clar dece proteinele sunt atât de buni emulgatori și generatori de spume. Jukov [1]), emulsionând benzenul cu o soluție de gelatină 1%, a obținut o emulsie care avea consistența unui solid elastic și se tăia cu cuțitul în plăci subțiri.

Din cauză că formarea stratului de adsorbție în jurul picăturii de lichid emulsionat trebue să depindă de pH (σ depinzând de pH), de aceeași mărime trebue să depindă și stabilitatea emulsiei, ceeace se și adevereşte pentru cazul emulsiei cercetate de noi — C_6H_6 — H_2O: la pH = 5,25, corespunzător punctului isoelectric al gelatinei, unde valoarea tensiunii superficiale este minimă, se obțin emulsiile cele mai stabile. Se înțelege că aici trebue luată în considerație nu numai mărimea σ ci și rezistența peliculei. De aici se poate trage concluzia posibilității distrugerii în anumite cazuri a spumelor și a emulsiilor, prin mărirea sau micșorarea pH-ului.

Fenomenul adsorbției solurilor la suprafața adsorbanților solizi amintește adsorbția din soluțiile adevărate. In timp ce solurile hidrofobe se adsorb la suprafață, în special datorită diferenței semnelor sarcinilor electrice ale suprafeței și particulei, la solurile hidrofile fenomenul de adsorbție la limita fazei solide se produce datorită activității superficiale a acestor hidrosoluri. La concentrații mici se observă o isotermă normală de adsorbție, la concentrațiile mari, când suprafața devine saturată, isoterma trece printr'un maxim. La adsorbția pe o suprafață solidă au deasemenea loc procese ireversibile și s'au observat cazuri de denaturare a proteinelor.

---

1) J. J. Jucov s. I. N. Buşmachin, J. R. F. H. O. 59, 1061 (1927).

Este interesantă relaţia între valoarea greutăţii moleculare a dextrinelor şi capacitatea lor de adsorbţie pe hidroxidul de fier [1]). Dextrinele cu greutate moleculară mare (amilodextrina, M=20.000) se adsorb cel mai puternic, cele cu greutate moleculară $M = 10.000$ (acro-dextrina) se adsorb mai slab, iar cel mai slab se adsorb dextrinele cu greutate moleculară 3000—5000. Fenomenul adsorbţiei solurilor hidrofile a fost cercetat pe multe substanţe: cărbune, caolin, $CaCO_3$, $SrCO_3$ Fe_2O_3, celuloză, SiO_2, argilă.

Există încă o particularitate a suprafeţelor coloidale, spre deosebire de peliculele formate din cristaloizi; acesta este procesul de îmbătrânire, care după cum ştim este inerent solurilor.

Ca rezultat al îmbătrânirii, se formează pe suprafaţa proteinelor un strat de proteină denaturată.

16. ACTIVITATEA OPTICĂ [2])

In capitolele precedente am făcut cunoştinţă cu unele fenomene de polarizare a razei de lumină în sistemele disperse: 1) polarizarea luminii difuze la fenomenul Tyndall (s'a clarificat legătura acestui fenomen cu gradul de dispersiune şi forma particulelor) şi 2) dubla refracţie la trecerea luminii prin soluri cu particule orientate în spaţiu.

Aici vom face cunoştinţă cu fenomenul rotaţiei planului de polarizare a unei raze de lumină, polarizată liniar. Se ştie că soluţiile multor compuşi organici, de ex. de zahăr, rotesc planul de polarizare cu un unghi oarecare α proporţional cu grosimea stratului prin care trece raza polarizată şi cu concentraţia substanţei disolvate, optic active

$$[\alpha]_D = \pm \frac{100\,\alpha}{l \cdot p \cdot \delta} \qquad (152)$$

unde l este grosimea stratului de lichid, p — conţinutul în procente de greutate al substanţei active şi δ — densitatea lichidului la temperatura dată. Semnul „+" arată rotaţia spre dreapta, iar semnul „—" rotaţia spre stânga. Inafară de aceasta rotaţia depinde de lungimea de undă a luminii polarizate; deaceea observaţiile se fac în lumină monocromatică. Solurile liofobe nu

1) W. Biltz, Z. phys. Ch. 83, 706 (1913).
2) W. Ostwald, Licht und Farbe în Kolloiden. 261. Dresden, 1924.

dau, probabil, un fenomen net de rotaţie şi, în general, el n'a fost suficient studiat. Totuşi există o serie de cercetări. Astfel, pentru cazul suspensiilor grosolane, Landoldt a arătat că suspensiile de bicromat, cu particule de 3-12 μ roteau planul de polarizare.[1]). Apoi Siedentopf arată că se observă rotaţie la trecerea luminii prin cristalele de sare de bucătărie care conţin particule coloidale de sodiu metalic, şi prin sticla care conţine particule coloidale de aur. Date sigure se obţin atunci când însăşi particula este construită din substanţe optic active, solubile în mediu. Astfel, un şir de soluri — hidroxizi de metale grele — obţinute în prezenţă de compuşi oxigenaţi, optic activi, rotesc planul de polarizare[2]), dar aici nu este încă clar în ce măsură această rotaţie depinde în realitate de partea coloidală şi de substanţele dispersate molecular, care sunt în echilibru cu sistemul coloidal.

Solurile hidrofile ale coloizilor organici posedă o activitate optică pronunţată, ceeace se vede din datele indicate în tab. 77 pentru proteine, în tab. 78 pentru polizaharide şi în tab. 79 pentru alţi compuşi organici.

Din datele tab. 77 se vede că pentru proteine este caracteristică rotaţia negativă.

Solurile hidrofile organice îşi schimbă cu timpul capacitatea lor de a roti planul de polarizare, adică posedă **multirotaţie.** Multirotaţie, prezintă solurile de gelatină, de tanin, de amidon; asupra acestui fenomen influenţează temperatura şi concentraţia, ca şi adausurile de săruri şi baze. Există posibilitatea de a se

Tabela 77

Rotaţia specifică a proteinelor[3])

Substanţa	$(\alpha)_D$
Gelatina (De Bary)	dela -202^0 până la -303^0
Caseina (F. Hoppe-Seyler): soluţie neutră . . .	$-80,0^0$
slab alcalină . . .	$-76,0^0$
puternic alcalină .	$-91,0^0$
Fibrinogenul în soluţie de Na Cl 1,3 — 1,8% (C. Cramer)	dela $-35,2^0$ până la $-37,7^0$
Albumina de ou (J. Sebelien)	dela $-28,6^0$ până la $-30,8^0$
Zeină în soluţie de alcool 90% (Osborn şi J. Harris)	$-28,0^0$
Hemoglobina (A. Gamgee şi C. Hill)	$+10,4^0$

1) I. Diacicovschi, K. Z. 51, 316 (1923).
2) A. Dumanschi şi S. Diacicovschi, J. R. F. H. O. 60, 1056 (1928).
3) Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 265-267 (1924).

vorbi despre dependența mărimii rotației de variația dispersiunii sistemului; astfel, Fuard a observat că fracțiunile solului de amidon cu particule mari au o rotație mare. Pauli [1]) a observat influența valorii sarcinii particulei asupra valorii rotației la soluțiile proteinelor, iar proteina ionizată rotește planul de polarizare mai puternic decât proteina electric neutră, adică analog faptului că și viscozitatea soluțiilor apoase este mult mai mare la proteinele ionizate, decât la cele neutre.

Tabela 78

Rotația specifică a polizaharidelor[2])

Substanța	$(\alpha)_D$	Substanța	$(\alpha)_D$
Amilo-pectina . .	+221°	Maltodextrina	dela +180° până la 183°
Eritrodextrina . .	+196°		
Amidon solubil din cartofi	dela +195,3° până la 200°	Triamiloza . .	+151,4°
Acrodextrina I . .	dela +190° până la 192°	Amiloza . . .	dela + 148,8° până 198,8°
Amilodextrina . .	dela +187,0° până la 196°	Diamiloza . .	+136,3°

Tabela 79

Rotația specifică a câtorva compuși organici

Substanța	$(\alpha)_D$	Substanța	$(\alpha)_D$
Amilo-pectina . .	dela +183,3° până la 220,9°	Tanin în alcool	+18,43°
Tanin în apă . . .	dela +58,23° până la 70,77°	Celuloza în soluție cupro-amoniacală	—20°

Cercetările lui Bularchin [3]) asupra rotației specifice a planului de polarizare al soluțiilor de gelatină la diferite temperaturi și concentrații au arătat că la o temperatură mai ridicată

1) W. Pauli, K. Z. 7.241 (1910).
2) M. Samec, Kolloidchemie der Stärke, 301 (1927).
3) I. N. Bulanchin și V. Caplan, Koll. J. 3. 677 (1937); 4. 657 (1938); I. N. Bulanchin, Regularitatea în îmbătrânirea solurilor și gelurilor de gelatină, Harcov, H. G. U., 1939.

Biblioteca Centrală Regională Iași

(35°) și concentrații mici la un mare număr de tipuri de gelatină, rotația specifică micșorându-se, atingea o valoare limită constantă $[\alpha]_D = +141°$.

Aceasta arată că soluțiile micelare trec prin diluare și la urcarea temperaturii în soluții moleculare de compoziție constantă. Agregării în micel îi corespunde o mărire a rotației specifice.

Scanned with OKEN Scanner

XXVIII. STAREA DE GEL ŞI PROPRIETĂŢILE EI

1. TRECEREA IN STAREA DE GEL

La cercetarea fenomenelor de frecare internă la soluri s'a dat atenţie viscozităţii structurale, care corespunde, după cum au arătat lucrările lui Svedov [1]), existenţei în soluri a unui modul de tăiere caracteristic corpurilor solide. Să facem cunoştinţă cu unele caracteristice ale corpurilor solide. Să ne închipuim în interiorul corpului solid (fig. 140) două plane paralele AB şi CD, perpendiculare pe planul desenului. Planul CD este imobil, iar pe suprafaţa planului AB sunt dispuse uniform forţe paralele, în direcţia arătată de săgeată, unei unităţi de suprafaţă revenindu-i o forţă egală cu p. Sub influenţa acestei forţe se va produce o deplasare a planului AB şi a tuturor planelor intermediare între AB şi CD, din care cauză dreapta EG va trece în poziţia E'G şi va forma unghiul ω numit **unghi de deplasare**. Măsura deformării corpului solid este.

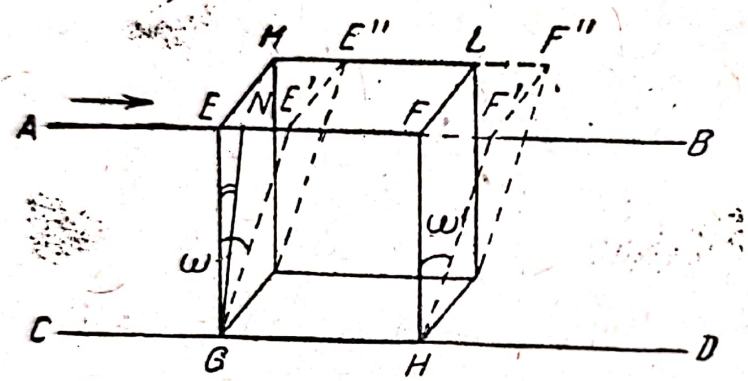


Fig. 140. — Deformaţia elastică a unui corp solid.

$$tg\ \omega = \frac{\Delta x}{x},$$

unde

$$\Delta x = EE' = FF' \text{ şi } x = GE.$$

Cum unghiul ω este de obicei mic, putem egala tangenta cu unghiul (exprimat în radiani). Vom avea :

1) F. Şvedov, J. de phys., théor. et appl. 8 (1889).

$$\omega = \frac{\Delta x}{x}.$$

După legea lui Hook avem:

$$p = \omega G,$$

unde G este **modulul de tăiere.**

Să notăm prin f forța aplicată suprafeței E F L K, care se află în planul AB; atunci

$$p = \frac{f}{s} = \omega G = \frac{\Delta x}{x} G$$

de unde

$$G = \frac{f x}{s \Delta x}.$$

Modulul de deplasare determină proprietățile elastice ale solurilor. La îndepărtarea forței f, deformarea dispare.

$$\omega = 0$$

și E' F'' F'' E' se întoarce la locul inițial E F L K. In cazul unor forțe mari se produce o deformare, care nu mai dispare complect odată cu f, — se obține o deformare reziduală: F' G nu se întoarce în poziția EG, ci în poziția GN. La creșterea forței f, atât deformarea totală cât și cea reziduală cresc mai departe, până când se va produce distrugerea corpului la o oarecare forță limită f_1 Când apare primul semn de deformare reziduală se spune că s'a atins **limita de elasticitate.**

In prezența așa zisei viscozități structurale, solurile capătă însușirile unui corp solid, caracterizate prin coeficienții citați: deformarea, modulul de deformare, deformarea reziduală, limita de elasticitate.

Pentru lichide, oricărei forțe aplicate, infinit de mici, îi corespunde deplasarea unui strat de lichid care rămâne în noua poziție și după dispariția forței (lichid real sau newtonic).

Cercetând modulul de deformare și deformarea reziduală, putem să ne facem o imagine despre trecerea sistemului din starea de lichid în starea de corp solid, în cazul nostru din sol în gel. Acest studiu se poate face în viscozimetre capilare la diferite presiuni. In acest caz (vezi fig. 37) segmentul OA de pe axa absciselor reprezintă forța la care se produce distrugerea corpu-

lui solid (*f*). Acest fenomen se observă mai comod în instalaţia folosită de Svedov. Schema unei astfel de instalaţii constă din următoarele (fig. 141).

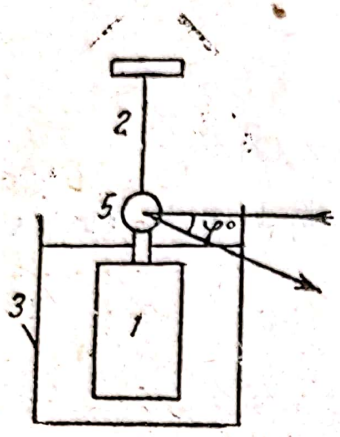


Fig. 141. — Schema aparatului lui Svedov. 1— corp cilindric; 2—fir; 3—vas; 4—cap gradat; 5 — oglindă.

Un corp cilindric sau sferic 1, suspendat de un fir elastic 2, se introduce într'un mediu lichid, care se găseşte în vasul 3. Firul este fixat la partea superioară de un cap gradat 4, cu ajutorul căruia se poate roti capătul de sus al firului cu un unghi oarecare. Capătul de jos al firului este fixat de cilindru şi prevăzut cu oglinda 5.

La rotirea capătului superior al firului cu un unghi φ, datorită elasticităţii sale firul va roti cilindrul 1 şi după un timp oarecare se stabileşte un echilibru, caracterizat prin unghiul φ_1. In cazul lichidelor, oricărui unghi de rotaţie φ, al căpătului superior al firului 2 îi corespunde un unghi egal de rotaţie φ_0 al cilindrului. Dacă mediul are proprietăţile unui corp solid, atunci unghiul de rotaţie al capului gradat 4 este întotdeauna mai mare decât unghiul φ_0 al cilindrului. Rotind capul cu diferite unghiuri, se poate găsi un unghi care caracterizează limita de elasticitate, deformaţia reziduală şi rezistenţa structurii solide la ruperea ei [1]). De ex., la o concentraţie de 0,3% a solurilor de gelatină se constată un modul de tăiere care creşte repede, cu mărirea concentraţiei [2]).

Sistemele coloidale, care posedă proprietăţile unui corp solid le vom denumi **geluri**. După cum se vede din exemplul citat, este greu de găsit o limită netă între starea solidă şi lichidă — de fapt aceasta nici nu există. Se poate spune că sistemele cu o concentraţie mică a fazei disperse deosebit de liofobe, sunt lichide adevărate. La mărirea concentraţiei, în special la solurile liofile, sistemele capătă însuşiri din ce în ce mai pronunţate de corpuri solide. Gradaţiile durităţii acestor sisteme sunt foarte mari, începând dela gelurile mobile de gelatină până la duritatea cremenei şi opalurilor.

Din geluri fac parte cauciucul, celuloidul, cleiul, gelatina,

1) Rohloff u. Schinijo, Phys. L. 8, 442 (1907); E. Hatschek u. R. S. Jane, K. Z. 39.300 (1926); R. Reiger, Phys. Z. 8, 537 (1907).
2) Th. Svedberg, Chimia coloizilor (trad.) 217, M. 1920.

multe țesuturi de origini animale sau vegetale, pielea, fibrele textile. Tot geluri sunt majoritatea produselor industriei alimentare ca de ex. coca, pâinea, marmelada ș. a.

2. STRUCTURA GELURILOR

Pentru formarea unui gel nu este necesară o concentrație mare a substanței. Astfel, se știe că germaniatul de calciu se transformă în gel la un conținut de 99,835% apă. In laboratorul autorului s'a reușit obținerea gelurilor de hidroxid de fier (Cabanov [1]) cu un conținut neglijabil de $Fe(OH)_3$.

Corpul animalelor este un gel: astfel, la meduză conținutul de substanță uscată reprezintă abia 1%, iar 99% procente revin apei.

Agarul capătă structura de gel la o concentrație de aproximativ 0,1%, gelatina—la 0,5%.

Se naște întrebarea: în ce fel o cantitate atât de mică de substanță coloidală poate da un sistem cu proprietățile unui corp solid?

O astfel de structură este posibilă datorită unor particule foarte asimetrice, care atingându-se prin capetele lor alungite, dau o rețea spațială ajurată, așa cum se vede în fig. 142.

Intr'adevăr, micelii hidraților de fier, de aluminiu au forma de plăci, la pentaoxidul de vanadiu micelii sunt în formă de ace, iar coloizii organici cu un grad mare de polimerizare, care formează ușor geluri, constau întotdeauna din molecule sau miceli lungi, filiformi.

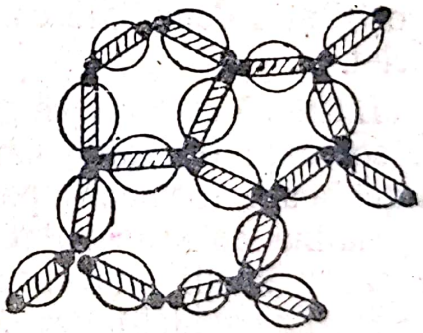


Fig. 142. — Structura gelului.

Unirea micelilor într'o rețea poate fi atât de puțin rezistentă, încât este suficientă o scuturare pentru ca să se producă distrugerea structurii și să se obțină un sol care, rămânând în repaus, poate gelatina din nou. O astfel de operație poate fi repetată de mai multe ori. Fenomenul a fost descris de noi sub numele de tixotropie.

Ultramicroscopul a jucat un mare rol în rezolvarea problemei despre structura unei substanțe în stare de gel și a arătat

---

1) B. Cabanov, Comunicările Institutului Agricol Voronej, 15, 23 (1931).

că gelul are o structură extrem de fină (Zsigmondy [1]) ceeace concordă cu părerea exprimată de Negeli în anul 1879.

Dacă se studiază la ultramicroscop gelificarea gelatinei [2]) 0,5%, se observă nenumărați submicroni care se unesc treptat în fulgi. La început, particulele care formează fulgii se găsesc încă în mișcare browniană, care însă nu este atât de pronunțată ca la soluri. Cu timpul, această mișcare se încetinește și fulgii devin mai rezistenți. Un tablou analog a observat și Usher [3]) la gelificarea unei suspensii de cauciuc; particulele izolate de cauciuc se unesc în conglomerate în formă de lanț, care au la început o mișcare ondulatorie. Treptat, lanțurile devin mai puțin mobile, tot câmpul vederii se umple cu particule contopite imobile. Solul gelatinat prezintă un tablou foarte diferit de cel al unui sol coagulat.

In funcție de structura micelilor (solidă sau elastică), de caracterul și rezistența legăturilor lor, se obțin sisteme neelastice (solide) cu legătura particulelor imobilă, de exemplu gelurile solide de acid silicic și sisteme elastice, asemănătoare cauciucului, cauciucului vulcanizat, gelatinei.

Astfel sistemul se compune din două faze: prima care formează **scheletul gelului** și îi conferă proprietățile unui corp solid, compusă din miceli legați în rețele filiforme (câteodată această structură este celulară, iar pereții celulelor nu sunt continui, ci poroși), și a doua fază este lichidă și umple toate golurile acestui schelet.

Lichidul care umple golurile este fie un mediu pur, de ex. apă sau solvenții organici, dar cel mai des el este o soluție a substanței, care formează pereții scheletului gelului. Astfel, gelul de gelatină este format din pereți construiți din gelatină solidă, ale căror spații sunt ocupate de o soluție diluată de gelatină (Hardy, Freundlich).

Cât de mici sunt intervalele între partea structurală solidă a gelului, se vede din aceea că elasticitatea vaporilor lichidului, care umple aceste capilare înguste are o presiune mult mai scăzută, ceeace a făcut pe unii autori să presupună formarea anumitor combinații chimice între lichid (apă) și pereți.

Pe baza valorii tensiunii vaporilor de lichid în capilarele

---

1) R. Zsigmondy, Zur Erkentnis der Kolloide 180 (1905).
2) U. Bachmann, Z. Anorg. Ch. 73, 125 (1912); K. Z. 11, 145 (1912).
3) F. L. Usher, Proc. Roy. Soc. L (A) 125, 143 (1929).

Scanned with OKEN Scanner

gelului de acid silicic, Zsigmondy [1]) a găsit pentru diametrele capilarelor valori între 5 și 10 mμ. Aceste capilare ocupă aproximativ 30-60% din volumul total, ceeace denotă că suprafața specifică este mare.

Rabinovici și Fortunatov [2]) au folosit ideea lui Zsigmondy și Bachmann pentru determinarea mărimii porilor după scăderea tensiunii de vapori a lichidului din capilarele corpului poros, aplicând pentru cazul apei (t=15°) formula lui W. Thomson (76)

$$\frac{1}{r} = \frac{\delta}{2\sigma} \cdot \frac{RT}{M} \ln \frac{p_o}{p} \text{ sau } r = \frac{4{,}79.10^{-8}}{\ln \frac{p_o}{p}}$$

unde p este presiunea vaporilor de apă deasupra unui capilar de rază r, p_o — presiunea vaporilor de apă pe suprafața plană a apei.

Ei au dat o metodă pentru calculul mărimii porilor și au determinat porozitatea lor.

In acest caz se numește porozitate (porozitatea volumetrică) procentul din volum care revine golurilor ocupate de lichid față de volumul total al corpului. Metoda dă numai valori aproximative (corpurile poroase pot fi considerate după structura lor ca scheletul „gelului").

Cercetarea cărbunilor comuni de lemn și a cărbunelui activat a arătat că porozitatea cărbunilor comuni se datorește în special porilor mari, în timp ce porozitatea cărbunelui activat se datorește mai cu seamă microporilor (10 mμ).

Corpurile poroase nu au numai pori de aceeași secțiune transversală; deobicei porii sunt de diametre foarte diferite, începând cu diametrele care corespund mărimii unei particule coloidale, până la cele vizibile la măriri foarte mici sau chiar cu ochiul liber. Porozitatea volumetrică poate fi reprezentată ca o funcție a repartiției volumului porilor după mărimea razei lor.

Gelul are o structură foarte încâlcită, filiformă, cu un foarte mare număr de spații capilare; aceste spații au uneori gâtuiri în care lichidul poate pătrunde cu greu.

La construirea gelurilor participă micelii coloidali ai soluri-

---

1) R. Zsigmondy, Kolloidchemie 50, 5 Auil. 1925.
2) M. Rabinovici și N. Fortunatov, Z. angen. Ch. 41, 1222 (1928).

lor; deaceea toate proprietăţile pe care le aveau micelii solurilor vor trece şi asupra părţii structurale a gelului cu foarte mici variaţii şi anume:

1) Suprafaţa scheletului gelului are un potenţial ζ deşi acesta poate diferi ca valoare de potenţialul ζ al particulelor solului. E clar că la formarea scheletului, când particulele trebue să se atragă, potenţialul ζ trebue să aibă o valoare limită minimă — **critică**, la care este posibilă ciocnirea particulelor. De aici putem observa asemănarea între gelatinare şi coagulare, şi după cum în al doilea proces avea o mare însemnătate starea isoelectrică a particulelor, tot aşa şi în procesul de gelatinare starea isoelectrică îşi are rolul său.

2) Particulele coloidale sunt înconjurate cu un înveliş de solvent şi numai în locul de atingere a particulelor e posibil ca solvatarea şi potenţialul ζ să fie mai mici.

3) Pe suprafaţa complexă a gelului se produc toate fenomenele superficiale care se cunosc pentru soluri. La aceste fenomene se referă şi adsorbţia.

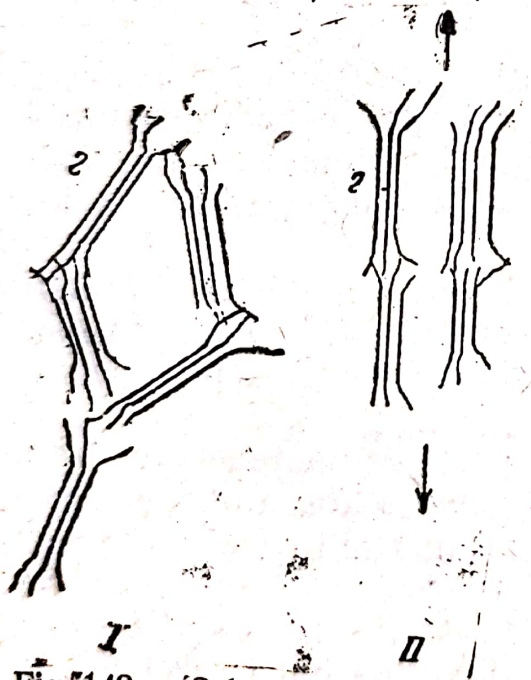


Fig. 143. — Schema construcţiei unui gel din miceli şi molecule de polimeri înalţi.
1. miceli neorientaţi; 2. Orientarea micelilor la întindere.

In capitolul referitor la adsorbţie, am cercetat adsorbţia cu cărbune. Un alt adsorbant tehnic important îl constitue fibrele industriei textile a căror capacitate de adsorbţie se foloseşte des în vopsitorie.

Pentru explicarea marii capacităţi de adsorbţie a gelurilor, în tab. 80 sunt date valorile suprafeţelor specifice ale câtorva substanţe.

Sarcina electrică pe suprafaţa micelilor gelului are aceeaşi origină, ca şi la particulele coloidale. Determinarea sarcinii în acest caz a fost cercetată mai sus.

Roentgenograma gelurilor anorganice este analoagă roentgenogramei solurilor. Adesea gelurile organice — cauciucul sau alţi compuşi cu un grad mare de polimerizare - nu dau benzi clare, ci un inel foarte difuz (spectru amorf) şi numai la întindere se observă spectre, analoage spectrelor fibrelor. Aceasta denotă că prin întindere, micelii aranjaţi desordonat se orientează în lungime în direcţia forţei active.

Prezența unui spectru amorf în spectrul fibrei arată că în miceli nu există o orientare complectă a moleculelor lungi în fascicole paralele, cât și prezența unei părți neorientate. In miceli, capetele moleculelor nu se orientează paralel, ci sunt îndreptate în spațiu în lungime, fără nicio ordine, așa cum se vede din fig. 143, unde în poziția I se arată starea unui sistem neîntins, iar în poziția II orientarea micelilor la întindere. In multe cazuri, moleculele lungi ale compușilor macromoleculari formează un gel, împletindu-se unele cu altele.

Tabela 80

Suprafața specifică a unui gram de substanță

Substanța	S_v cm²	S_o m²
silicogel	0,1—0,5.10⁷	100—500
cărbune animal [1]) . .	0,2.10⁷	200
cărbune activat	0,3—1,0.10⁷	300—1000
siloxen [1])	0,35.10⁷	350
gelatina [2])	1,1.10⁷	1100
celuloza [3])	1—3.10⁷	1000—3000

3. USCAREA ȘI HIDRATAREA SISTEMELOR GELIFORME

Gelul reprezintă un sistem din două faze: 1) lichid-solid sau 2) gaz-solid. Vom denumi primele sisteme, liosisteme, iar celelalte — xerosisteme. Este indispensabil de a stabili în ce raport se găsește lichidul (gazul) față de substanța solidă din gel: dacă se formează anumiți compuși sau dacă lichidul este reținut prin forțe fizice.

Van Bemmelen [4]) a fost primul care a cercetat această problemă studiind variația tensiunii de vapori a apei în procesul uscării gelurilor neelastice (SiO_2, Fe_2O_3, ș. a.) la temperatură constantă.

---

1) H. Freundich, Kapillarchemie. I, 323, 4 Aufl. (1920).
2) J. J. Bikermann, Z. phys. ch. 151, 129 (1930).
3) Vezi H. Bragg, Progresele fizicei 10, 325 (1930).
4) J. M. van Bemmelen, Z. anorg. Ch. 30, 265 (1902) Die Adsorbtion, Dresden, 1910; A. V. Racowschi, Studiul adsorbției M. 1931.

Scanned with OKEN Scanner

Zsigmondy[1]) (1911) și Bachmann au controlat cercetările lui van Bemmelen și au dat explicația acestui fenomen.

Să cercetăm în ce constă procesul de deshidratare. Să luăm SiO_2, care conține la 1 g de gel m grame H_2O și este în echilibru cu vapori de apă cu tensiunea P. Starea de echilibru a acestui sistem pe care o vom numi inițială, va fi reprezentată prin punctul D (fig. 144).

Să introducem acum acest preparat într'un spațiu cu o tensiune de vapori P_1, atunci întrucât $P_1 < P$, gelul va pierde atâta apă, până ce se va stabili o nouă stare de echilibru între tensiunea de vapori P_1 și cantitatea de apă m. Această nouă stare a sis-

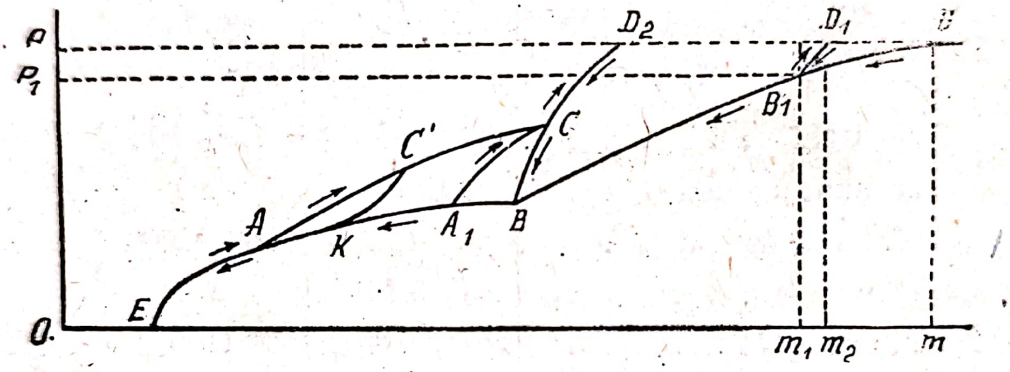


Fig. 144. — Isoterma de uscare și hidratare.

temului o vom nota prin punctul B_1. Sistemul se poate trece treptat din starea D în starea B_1, variind tensiunea de vapori dela P la P_1. Notând toate stările de echilibru ale sistemului vom obține o serie de puncte care dau dreapta B_1D. Acum să aducem sistemul din starea B_1 într'un astfel de spațiu în care el se va găsi din nou în echilibru cu vapori de tensiune P. Pentru aceasta vom introduce treptat gelul B_1 în spații cu tensiuni de vapori tot mai mari; astfel se va produce absorbția apei. Notând toate relațiile de echilibru între P și m în limitele dela P la P_1 vom obține curba B_1D_1, la capătul căreia, în punctul D_1, gelul se va găsi din nou sub presiunea de vapori P, dar după cum arată experiența, el va conține mult mai puțină apă ($m_1 < m$). De aici rezultă clar că procesul cedării apei și absorbția ei din vapori este în cazul de față ireversibil. Acest proces ireversibil este legat de următorul fenomen. Când gelul pierde apa, variind după dreapta DB_1,

1) R. Zsigmondy, Z. anorg. Ch. 71, 356 (1911); 75, 189 (1912).

volumul lui se micşorează. La hidratarea lui după dreapta B_1D_1 volumul nu se măreşte până la vechile dimensiuni, ci rămâne mai mic ; deaceea sistemul nu poate absorbi din vapori vechea cantitate de lichid.

Dacă vom usca în aceeaşi ordine gelul D_1, sistemul va trece treptat prin toate punctele curbei B_1D_1 şi va ajunge până la punctul B_1, adică are loc un proces reversibil.

In acest fel se produce deshidratarea până la punctul B, în care se observă o inflexiune a curbei (punct de inflexiune). După acest punct pierderea apei se produce la o tensiune de vapori aproape constantă (AB este paralelă cu axa absciselor) printr'un proces care este din nou ireversibil. Nu se mai produce aproape deloc o nouă comprimare a sistemului, capilarele rămân constante şi în consecinţă şi tensiunea de vapori deasupra meniscurilor capilarelor va fi aproape constantă, ceeace indică curba AB.

Dacă gelul care se usucă după curba AB din starea determinată prin punctul A_1, se introduce din nou într'o atmosferă umedă, el va începe să absoarbă vapori după dreptele A_1C şi CD_2, iar la uscare va pierde apa după dreptele D_2C, CB şi BA_1.

Pe măsură ce se usucă după curba BA, apa din capilare dispare, capilarele se umplu cu aer (proba începe să se turbure) şi numai pe pereţii lor rămâne apa absorbită adsorbtiv. In punctul A dispare toată apa din capilare. După punctul A are loc numai îndepărtarea apei adsorbite, după curba AE. Acest proces este reversibil şi gelul uscat (punctul E) fiind plasat într'o atmosferă umedă va adsorbi din nou apa din vapori, după aceeaşi curbă EA ; după punctul A absorbţia vaporilor nu se face după curba AB, aşa cum s'a făcut uscarea, ci după curba tensiunilor mai mari AC.

Sistemul hidratat după curba AC va trece la uscare întâi prin punctul C al începutului dreptei, iar apoi uscarea lui se va face după punctele dreptei CBA până la starea iniţială, determinată de punctul A. Astfel, cedarea apei şi absorbirea ei din nou se fac după un proces ciclic. Un astfel de proces se numeşte *hysteresis*.

La hysteresis, sistemul va trece din punctul limită A în starea finală, determinată de punctul C', dacă el va fi plasat într'o atmosferă cu o tensiune mai mare de vapori ; uscarea se face după o altă curbă AKC' (la valori mai mici ale presiunii *P*), dar sistemul se întoarce din nou în starea iniţială — punctul A.

Din acest raţionament se vede că la uscare se produc mai cu seamă procese fizice : 1) la început, la cantităţi mari de umezeală avem apă, care se găseşte în capilare şi care le umple, supunându-se legilor capilare obişnuite (curbura meniscului) ; 2) la uscare mai avansată, apa capilară dispare treptat şi siste-

Scanned with OKEN Scanner

mul construit constă din apă capilară lichidă, care umple în parte capilarele, şi din apa de adsorbţie în capilarele goale; 3) după uscarea întregii cantităţi de apă capilară rămâne numai apa reţinută adsorbtiv, în echilibru cu tensiunea ei de vapori, supunându-se isotermelor obişnuite de adsorbţie (procesul reversibil EA); 4) punctul E arată existenţa unui sistem cu un oarecare conţinut de apă, dar care nu se supune echilibrului de adsorbţie: ea poate fi îndepărtată numai prin încălzire puternică. Sistemul pierde apa sa după dreapta EO. Inflexiunea bruscă a curbei în E indică posibilitatea existenţei unor compuşi chimici — **apa de hidratare.**

La pierderea apei din geluri şi la absorbirea ei au loc două procese: adsorbţia şi condensarea capilară. Aceste două fenomene sunt după natura lor profund diferite. Primul fenomen decurge conform presupunerii lui Langmuir şi duce la adsorbţia sub influenţa forţelor de adsorbţie: el se termină prin formarea unui strat monomolecular saturat de adsorbţie. In figură, acest proces este reprezentat prin porţiunea EA — el este un proces de echilibru perfect reversibil, corespunzând presiunilor mici ale vaporilor ce se adsorb.

La o tensiune mare de vapori se formează un strat monomolecular. In micropori are loc contopirea straturilor monomoleculare şi apare un menisc concav în capilarele cele mai subţiri. După apariţia meniscului începe fenomenul de condensare capilară, conform teoriei lui Thomson, exprimată prin ecuaţia:

$$r = \frac{2\sigma}{RT} \cdot \frac{M}{\delta} \cdot \frac{1}{\ln \frac{p_o}{p_1}}$$

Această ecuaţie arată că cu cât porii sunt mai mici (cu cât r e mai mic) cu atât e nevoie de o tensiune de vapori mai mică pentru condensare. Pe măsură ce porii se umplu cu lichid, rămân neumpluţi pori din ce în ce mai mari şi pentru umplerea lor e nevoie de o presiune tot mai mare de vapori.

Umplerea porilor şi formarea meniscului este în legătură cu udarea suprafeţei porilor. Dacă suprafaţa nu este ocupată în întregime de stratul monomolecular de adsorbţie, ci sunt ocupate numai centrele ei active, atunci udarea nu va fi complectă, meniscul va avea o rază de curbură mare şi se va produce fenomenul de întârziere; însă cedarea apei pe baza aceleiaşi formule a lui Thomson va decurge normal [1]). In aceasta rezidă probabil cauza hysteresisului.

Trebue menţionate aici încă două fenomene care se observă,

1) M. M. Dubinin, J. F. H. 5, 155 (1934).

unul la adsorbţie, iar celălalt la condensarea capilară. Primul este în legătură cu mărirea volumului (îmbibarea), care s'a constatat şi la cărbuni (cărbunele se umflă la adsorbţia gazelor şi vaporilor [1]); forţele de adsorbţie presează substanţa adsorbită în porii de dimensiuni moleculare şi astfel îi deplasează [2]). Formarea meniscului concav trebue dimpotrivă să strângă porii.

Am supus unui studiu mai amănunţit, procesul adsorbţiei vaporilor (cedării lor), pentru a arăta complexitatea lui şi a explica curba lui van Bemmelen.

Şi coloizii organici au fost studiaţi de un şir de autori; astfel, Racovschi [3]) a studiat fenomenul uscării amidonului, celulozei (vată, hârtie de filtru) şi a arătat că la hysteresis procesul este ireversibil.

Viteza cu care se deshidratează sistemele geliforme sau invers, viteza cu care sistemele uscate absorb vapori, este considerabilă la începutul procesului; mai departe se produce o încetinire bruscă a procesului.

La cercetarea uscării s'a îndreptat atenţia asupra faptului că la început cedarea apei se face destul de repede, iar apoi, când rămâne o cantitate mică de apă, uscarea se produce foarte încet. Apa, care e cedată greu, formează un strat legat solidar de micelii gelului (cu scheletul lui) şi este acea apă legată de care s'a vorbit la cercetarea învelişului apos din jurul particulelor coloidale. Acest strat de apă din jurul scheletului solid al sistemului este adesea monomolecular. Determinarea cantităţii de apă legată după metoda determinării tensiunii vaporilor de apă la uscare a fost făcută de un şir de autori [4]). Vom indica datele obţinute de Briggs pentru o serie de geluri hidrofile:

agar	0,37 g
fibrina	0,33 „
gelatina	0,33 „
guma arabică	0,32 „
caseina	0,18 „

Aceste date arată câtă apă în grame este legată de 1 g de substanţă coloidală uscată. Apa legată are unele proprietăţi fizice deosebite în comparaţie cu apa obişnuită, de ex. ea îngheaţă mai greu şi este un solvent rău.

---

1) F. Meehan, Proc. Roy. Soc. L. (A) 115, 199 (1927); D. N. Bangham a. N. Fakhoury, Proc. Roy Soc. L. (A) 130, 81 (1934) D. Mac-Bain, Adsorbţia gazelor şi vaporilor din corpurile solide (trad.) ONTI, 1934.

2) M. Polanyi, J. F. H. 5, 148 (1934).

3) A. V. Racovschi. Studiul adsorbţiei M. 1913.

4) A. Hiel, Proc. Roy. Soc. L. (B) 106, 445, 447 (1930); D. Briggs, J. Phys. Ch. 35, 2914 (1931); 36, 367 (1932).

4. IMBIBAREA

Un alte fenomen caracteristic care se observă la sistemele geliforme este **imbibarea.**

Cercetând problema despre hidratarea și deshidratarea sistemelor geliforme care se găsesc în fază gazoasă, s'a observat că la absorbția vaporilor sistemele coloidale nu cresc numai în greutate, dar și în volum. Acest fenomen se numește **îmbibare.** La îmbibare în fază gazoasă mărirea de volum este relativ neglijabilă. Fenomenul atinge valori mai mari la introducerea sistemelor coloidale uscate în lichide. La îmbibarea din fază gazoasă predomină fenomenele de adsorbție, la îmbibarea din fază lichidă predomină fenomenele care sunt în legătură cu difuziunea și osmoza.

Dacă se introduce un volum oarecare de substanță coloidală geliformă într'un lichid, nu se produce numai pătrunderea apei în pori, dar și o mărire de volum. S'a tăiat o fâșie dintr'o placă de cauciuc, i s'a făcut o incizie longitudinală și s'a suspendat pe marginea unui pahar cu benzen (sau cloroform, eter etc.) astfel, încât jumătatea stângă a fâsiei să rămână în aer, iar jumătatea dreaptă în lichid. Chiar după 15-20 de minute s'a putut observa o variație mare a volumului părții drepte îmbibate.

Gradul de îmbibare se măsoară prin cantitatea de lichid absorbită de 1 g de coloid.

La uscare, gelurile pierd lichidul, micșorându-și volumul. La o introducere repetată în lichid gelul uscat se îmbibă din nou până la limita anterioară. Această proprietate o au gelurile **elastice,** la care se poate observa cel mai bine fenomenul de îmbibare. Din ele fac parte foarte mulți coloizi organici.

Cantitatea de lichid absorbit întrece deobicei de multe ori greutatea substanței uscate; astfel, gelatina poate absorbi o cantitate de apă de 10-14 ori mai mare decât greutatea ei. Gelurile neelastice pot absorbi lichidele cele mai diferite: de ex. SiO_2 solid, introdus în apă sau benzen își umple golurile cu apă sau benzen, fără să-și schimbe volumul.

La îmbibare se observă o capacitate selectivă: gelatina se îmbibă în apă, dar nu în benzen, cauciucul — invers. Această capacitate selectivă de îmbibare este în legătură cu udarea și în consecință și cu formarea unui învelis lichid în jurul micelului care formează gelul: deaceea substanțele care se îmbibă trebue să fie liofile; astfel, gelatina, pielea sunt liofile față de apă, cauciucul față de un alt lichid, de ex. benzenul.

Unul și același gel se poate îmbiba diferit în diverse lichide. Cauciucul se îmbibă cel mai bine în derivații cu sulf (CS_2) și halogenați ai hidrocarburilor.

Procesul de îmbibare se produce până la o limită oarecare. După un timp oarecare se atinge volumul limită. Odată cu îmbibarea se poate produce și disolvarea parțială sau totală. In acest caz îmbibarea este un stadiu preliminar înainte de disolvare. Cu urcarea temperaturii îmbibarea crește, crescând și solubilizarea. Intensitatea fenomenelor de adsorbție și de solvatare scade cu creșterea temperaturii.

La îmbibare, lichidul nu se distribue numai între micelii care compun scheletul sistemului geliform, ci în unele cazuri pătrunde chiar în interiorul micelului. Deaceea se disting două feluri de îmbibare: **intermicelară** și **intramicelară**, când lichidul pătrunde în miceli, solvatează diferitele catene ale valențelor principale, distanțând astfel fascicolele de molecule lungi. Metoda cea mai practică pentru a distinge cele două cazuri este cercetarea roentgenografică (Katz [1]). In cazul unei îmbibări intermicelare roentgenograma Debye-Scherer, atât a substanței uscate, cât și a celei îmbibate, este una și aceeași, așa cum avem la fibrele vegetale de celuloză. In cazul îmbibării intramicelare, diagrama variază, ceeace se observă la îmbibarea eterilor celulozei în lichide organice, (Katz, Hess, Trogus) a inulinei ș. a. [2]).

La îmbibare se observă o micșorare a volumului de lichid — fenomenul de **contracție.**

La studiul procesului de îmbibare trebue să se distingă două mărimi: **limita de îmbibare** și **viteza de îmbibare.** Limita de îmbibare se caracterizează prin cantitatea limită de lichid absorbită de unitatea de greutate sau de volum de coloid. Această mărime depinde de elasticitatea gelului, de rezistența lui, de capacitatea de a se disolva (peptiza) și crește mult cu urcarea temperaturii. Viteza de îmbibare depinde de frecarea internă a lichidului absorbit, de elasticitatea gelului și relativ puțin de temperatură.

5. VITEZA DE IMBIBARE

Imbibarea nu se produce instantaneu, ci cu o **viteză oarecare.** Pe baza experiențelor lui Hofmeister asupra îmbibării cleiului și agarului, Pascheles (1897) a arătat că vitezei de îmbibare i se poate aplica formula obișnuită pentru viteza unei reacții chimice de ordinul întâi:

$$\frac{d\,W}{d\,\tau} = A(W\infty - W), \qquad (153)$$

---

1) J. R. Katz. K. Beih. 9, 1 (1916).

2) H. Freundlich, Kapilarchemie II, 686, 1932; K. Hess, Chimia celulozei și a însoțitorilor ei (trad.) ONTI, 1934.

unde W este cantitatea de lichid absorbită la îmbibare de 1 g gel uscat, τ — timpul, W_∞ — cantitatea limită de lichid absorbit la îmbibare, la o presiune exterioară dată. Integrând ecuația (153) obținem formula vitezei de îmbibare, analoagă formulei date de Noyes și Witte — încă în anul 1897 pentru viteza de disolvare a substanțelor dispersate molecular:

$$A = \frac{1}{\tau} \cdot \ln \frac{W_\infty}{W_\infty - W} \qquad (154)$$

După cum se vede din ecuație, îmbibarea decurge după formula pentru viteza unei reacții chimice de ordinul I. Din datele tab. 81 (Pozniac) se vede cât de mult corespunde formula (154) realității.

Tabela 81

Viteza de îmbibare a cauciucului

($t = 18^0$, presiunea 1120 g (cm²)

τ în minute	W experimental	A calculat
145	0,0905	0,0021
215	0,1224	0,0022
275	0,1478	0,0022
1185	0,3002	0,0020
1420	0,3076	0,0018
1840	0,3194	0,0017

Ecuația îmbibării (153) se rezolvă foarte ușor prin metoda grafică. Pentru aceasta se trasează curba de îmbibare $W - \tau$ și pentru diferite valori W se găsesc vitezele, ducându-se tangentele AB (fig. 145).

Pantele tangentelor sunt egale cu vitezele de îmbibare $\operatorname{tg} \varphi = \frac{dW}{d\tau}$ pentru diferite valori W_1. Ecuația (153) poate fi dată sub

forma

$$W = W_\infty - \frac{1}{A}\left(\frac{dW}{d\tau}\right);$$

dacă W şi $\frac{dW}{d\tau}$ sunt variabile iar $\frac{A}{1}$ — constant, ecuaţia este cea a unei drepte. Deaceea, punând coordonate W şi $\frac{dW}{D\tau}$ (fig. 146) obţinem

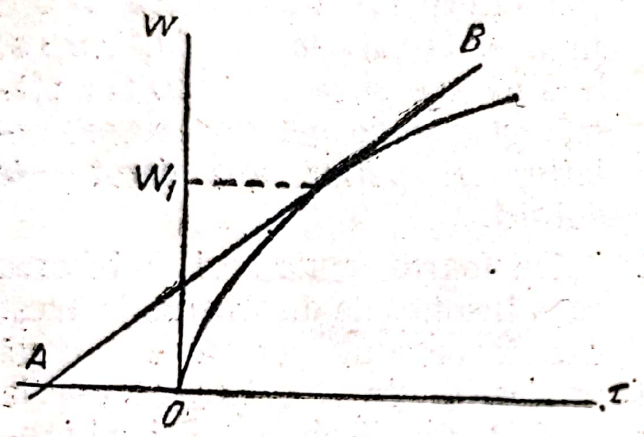


Fig. 145. Relaţia între W şi τ

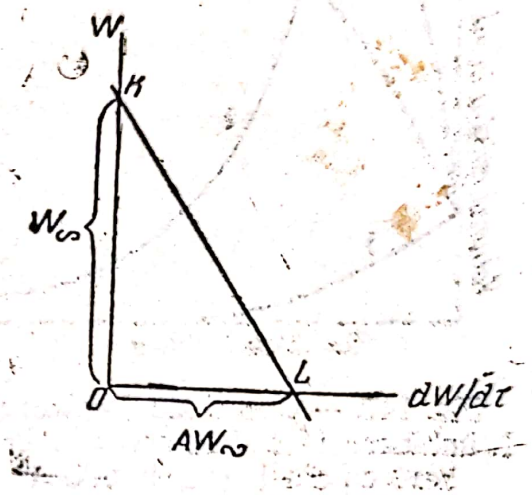


Fig. 146. Relaţia între W şi $\frac{dw}{d\tau}$

o dreaptă, unde $KO = W_\infty = W$ la $\frac{dW}{d\tau} = 0$ şi $OL = AW_\infty$, căci la $W = 0$, $W_\infty = \frac{l}{A} \cdot \frac{dW}{d\tau}$. De aici determinăm mărimile constante $W\infty$ şi A.

Inafară de aceasta, existenţa unei relaţii liniare între viteza $\frac{dW}{d\tau}$ şi cantitatea de lichid adsorbit (W) indică direct aplicabilitatea ecuaţiei (153). Posibilitatea de a determina W_∞ cu anticipaţie este foarte reală, căci valorile experimentale (finale) sunt de foarte multe ori denaturate prin fenomenul disolvării substanţei ce se îmbibă. Constanţa lui A nu se observă la începutul procesului.

Ecuaţia [1]) vitezei de îmbibare (154) a fost confirmată prin

1) Există o ecuaţie întrucâtva schimbată: A. Racovschi, Studiul adsorbţiei 1913, K. Z. 11, 19 (1912).

experienţele multor cercetători. Totuşi, ea nu poate fi considerată pe deplin exactă, din cauză că procesul de îmbibare nu decurge simplu. In procesul de îmbibare are o mare importanţă cantitatea de lichid care se găsea iniţial în substanţa ce se îmbibă. In cazul îmbibării gelatinei în apă, Ariz [1]) a observat o mărire considerabilă a limitei de îmbibare cu micşorarea concentraţiei substanţei uscate, iar la cercetarea vitezei de îmbibare s'a observat clar că echilibrul se atinge mai repede în cazul gelurilor care iniţial au fost mai uscate decât la cele umede. Grosimea plăcilor care se îmbibă are şi ea importanţă; plăcile groase de gelatină absorb relativ mai puţină apă decât cele subţiri.

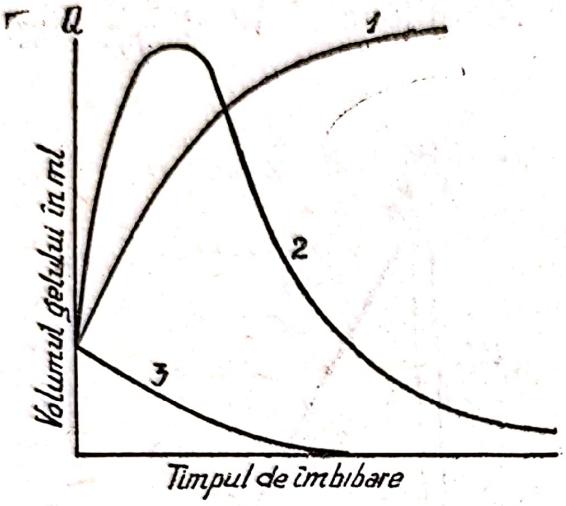


Fig. 147. — Cazuri de îmbibare. 1. îmbibare fără disolvare; 2. îmbibare cu disolvare simultană; 3. simplă disolvare.

De foarte multe ori îmbibarea este însoţită de disolvare; în acest caz fenomenul constă din două procese; din îmbibarea propriu zisă şi din disolvare. Primul proces este în legătură cu mărirea volumului substanţei luate, iar al doilea — cu micşorarea lui. Din acest motiv ecuaţia vitezei de îmbibare (153) se complică şi în locul unor curbe de îmbibare ascendente, cu timpul se obţin curbe cu maxime, aşa cum se vede din fig. 147. O bună ilustrare a îmbibării cu disolvare, este îmbibarea cauciucului sintetic în toluen şi în alte lichide organice [2]).

6. CĂLDURA DE IMBIBARE

Imbibarea este însoţită de degajare de căldură. Se numeşte **căldură de îmbibare,** cantitatea de căldură în grame-calorii, care se degajă la absorbţia unei anumite cantităţi de lichid de 1 g substanţă uscată ce se îmbibă. Căldura de îmbibare tinde către o anumită limită şi tot către o limită tinde şi cantitatea de lichid absorbit. Primele cantităţi de lichid, recalculate la 1 g de lichid se absorb cu un mare efect termic, iar următoarele — cu un efect din ce în ce mai mic.

---

1) L. Ariz, K. Beih. 7, 51 (1915).

2) J. J. Jucov, Koll. J. I, 11 (1935); J. J. Jucov şi F. N. Simhovici, op. zav. „B" 4 (1935); S. I. Talmud şi V. A. Silberman, Cauciucul sintetic 6 (1935).

Se distinge **căldura integrală de îmbibare** Q — cantitatea totală de căldură, eliminată în tot procesul îmbibării unui gram de substanţă până la limita ei de îmbibare şi **căldura diferenţială de îmbibare** q — cantitatea de căldură degajată la absorbirea unui gram de lichid de către un gel uscat, sau mai mult sau mai puţin îmbibat. Căldura diferenţială de îmbibare este cu atât mai mare, cu cât sistemul se găseşte mai departe de limita de îmbibare (tab. 82).

Din datele tab. 82 se vede că valoarea maximă pentru q se observă atunci când se absorb cantităţi minime de apă; valoarea limită se poate calcula, extrapolând până la zero grame de lichid. Căldura de îmbibare ca şi căldura de adsorbţie are valori pozitive.

Tabela 82

Căldurile diferenţiale de îmbibare a gelatinei
(după Katz [1])

Cantitatea de apă absorbită în g la un g de gelatină	q cal.
0,0030	222
0,0406	186
0,1030	142
0,2420	86

Aproape întreaga cantitate de căldură degajată revine cantităţilor iniţiale de lichid absorbit, când nu se observă aproape deloc o îmbibare (mărire de volum [2]).

Toate celelalte cantităţi de lichid absorbit, care de fapt determină îmbibarea, se absorb de sistem cu un efect termic neglijabil. Prima şi cea mai mare parte din căldura degajată este căldura de îmbibare propriu zisă; în acest timp nu se produce încă o absorbţie puternică de lichid. După ce practic procesele de udare s'au terminat, începe îmbibarea propriu zisă, fără efect termic. Efectul termic care se observă nu mai este pozitiv, ci negativ — se produce dilatarea sistemului prin forţe osmotice şi disolvarea substanţei coloidale.

7. PRESIUNEA DE IMBIBARE

La îmbibare se poate desvolta o presiune foarte mare, denumită **presiune de îmbibare**; ea a fost studiată de Freundlich şi Pozniac [3]). Intre mărimea presiunii P şi concentraţia c a sub-

1) J. R. Katz, K. Beih. 9,6 (1917).
2) E. Rosenbohm, K. Beih 6, 177 (1914); Rodewald, Z. phys. Ch. 24, 193 (1897); 33, 593 (1900); S. M. Lipatov, Compuşii macromoleculari (coloizi liofili) AN B.S.S.R., 1934.
3) E. Pozniac, K. Beih. 3, 417 (1912).

stanței care se îmbibă, adică numărul de grame de substanță coloidală uscată în 100 cmc masă îmbibată există următoarea relație:

$$P = P_0 c^k \qquad (156)$$

unde Po și k sunt mărimi constante, determinate experimental, analog constantelor a și $\frac{1}{n}$ în ecuația de adsorbție a lui Freundlich. Experiența se făcea într'un aparat special construit (fig. 148), care se compune dintr'un cilindru 1, cu un tub lateral 2, legat de manometrul 3.

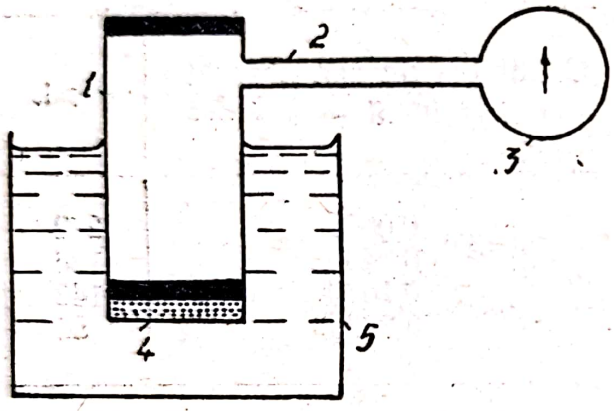


Fig. 148. — Schema aparatului lui Pozniac pentru determinarea presiunii de îmbibare. 1. cilindru; 2. tub lateral; 3. manometru; 4. corp poros; 5. vas.

Partea inferioară a cilindrului 1 are un fund poros, 4, pe care se pune o placă din substanța de cercetat. Întreg spațiul din cilindrul 1 și tubul 2 se umple cu mercur și aparatul se introduce într'un vas cu lichid 5. Lichidul din vas pătrunde prin fundul poros, atinge placa de substanță, producându-se îmbibarea, a cărei presiune se determină cu manometrul. Datele din tab. 83, calculate de Freundlich pe baza experiențelor lui Pozniac arată cât de bine coincid valorile, determinate după ecuația (156), cu cele experimentale.

Tabela 83

Imbibarea gelatinei în apă

(greutatea gelatinei = 0,0600 g; P_0=0,00002704; k=2,9715)

P în g/cm²	c exp.	c calc.	P în g/cm²	c exp.	c calculat
520	306,3	283	3120	504,4	517
720	317,1	315	4120	555,0	567
1120	361,3	366	5120	613,3	610
2120	460,5	454			

Constanta P_o variază la diferite lichide și diferiți coloizi și reprezintă presiunea de îmbibare la $c = 1$ (nitroceluloză în acetonă $P_o = 305 \cdot 10^{-5}$ hemoglobina în apă $P_o = 3{,}97 \cdot 10^{-5}$). Constanta K variază foarte puțin pentru diferiți coloizi și lichide și oscilează în jurul valorii 3.

Între presiunea de îmbibare și căldura de îmbibare există o mare legătură.

Asemănarea între ecuația îmbibării și ecuația presiunii osmotice a atras atenția multor cercetători. Astfel Bikermann [1]), comparând ambele ecuații, ajunge la concluzia că ecuația gazelor poate fi transformată în ecuația (154) dacă în locul moleculei punctului (pentru gaz) se consideră ca unitate activă suprafața micelului, adică dacă se introduce valoarea suprafeței specifice S_o. Pornind dela aceasta ,se poate determina mărimea S_o după presiunea de îmbibare.

Pentru gelatină $S_o = 1{,}1.10^{-7}$ cm², ceeace se apropie foarte mult de mărimea S_o pentru celuloză.

8. INFLUENȚA ELECTROLIȚILOR ȘI A pH-ULUI MEDIULUI ASUPRA IMBIBĂRII

La îmbibarea substanțelor coloidale hidrofile, are o mare însemnătate prezența de electroliți în apă, după cum au arătat Hofmeister (1891) și Pauli (1898). O importanță deosebit de mare are anionul. Dacă anionii se dispun într'o serie descrescândă după capacitatea de a mări îmbibarea, vom obține:

$$CNS^- > I^- > Br^- > NO_3^- > ClO_3^- > Cl^- > apa.$$

Există anioni care întârzie îmbibarea; dispunându-i în serie după ordinea crescândă a întârzierii îmbibării (cea mai mare o produce SO_4) avem:

$$apa < CH_3CO_2^- < citrat < tartrat < SO_4^{--}$$

Seriile citate se numesc **seriile lui Hofmeister.** Vedem că cel mai mult contribue la îmbibare ionul rodanură, iar cel mai mult micșorează îmbibarea ionul SO_4^{--}. Prezența ionului Cl mărește întrucâtva îmbibarea, iar CH_3CO_2 o micșorează puțin în comparație cu apa pură.

La îmbibarea proteinelor are o foarte mare importanță valoarea pH-ului mediului. Astfel, gelatina isoelectrică dă minimum

1) J. Bikermann, Z. phys. ch. (A) 151, 129 (1930).

de îmbibare în apă. De ambele părți ale punctului isoelectric se produce o creștere rapidă a îmbibării. Asupra marii importanțe a concentrației ionilor de hidrogen și-a îndreptat atenția Loeb [1]); determinările îmbibării, fără să se țină seama de variația pH-ului pot da valori întâmplătoare.

Din următoarea experiență se vede cât de mult influențează mărirea concentrației ionilor de H^+ asupra îmbibării. Se toarnă într'o capsulă Petri o soluție de gelatină 6% și se lasă să se gelatinizeze. Apoi, cu un tub de sticlă cu vârful tras în capilar, umplut cu o soluție de acid acetic concentrat se înțeapă gelatina. Deasupra se toarnă apă. Peste o oră sau ceva mai mult, în locurile înțepate este ușor de observat o îmbibare puternică a gelatinei sub formă de bule mici.

Fischer [2]) a observat această influență a pH-ului asupra îmbibării și a pus-o în legătură cu tumorile, care se formează în organism. După părerea lui o serie întreagă de tumori depind de micșorarea valorii pH-ului. Experiența arătată mai sus explică bine umflăturile care se produc prin înțepăturile insectelor (țânțarilor), care introduc în organism un lichid acid.

După părerea lui Loeb, la un pH invariabil gelatina se îmbibă identic sub acțiunea multor anioni monovalenți. (NaCl, NaBr, NaI, $NaNO_3$, NaCNS, acetat de Na, lactat de Na). După ce Loeb a observat influența puternică a pH-ului asupra îmbibării și după ce a apărut îndoiala asupra realității seriilor lui Hofmeister, problema îmbibării în soluțiile apoase de săruri neutre a fost din nou cercetată la proteine [3]); mătase, colagen [4]), celuloză (Weimarn).

Kubelka [5]) a făcut cercetări asupra îmbibării colagenului din piele și a confirmat realitatea seriei lui Hofmeister; la concentrații foarte mici de săruri s'a observat o abatere, iar la concentrații mari îmbibarea se supunea pe deplin seriei lui Hofmeister.

Toate acestea denotă complexitatea fenomenului de îmbibare cât și faptul că el nu este încă pe deplin cunoscut. Acelaș lucru îl denotă și mulțimea de teorii și lucrări existente.

La îmbibare se observă deobicei două fenomene (A. Küntzel [6]): îmbibarea propriu zisă și peptizarea (trecerea în sol) a substanței ce se îmbibă.

In primul caz fenomenul este în legătură cu schimbarea sarcinii electrice și cu adsorbția ionilor și poate depinde atât de

---

1) J. Loeb, Die Eiweisskörper, 118 Berlin, 1924.

2) M. Fischer, Tumefierea; Nefrita (trad.) 1931; Experiențele lui Fischer au fost făcute înainte de introducerea noțiunii pH-ului în știință.

3) E. Stiasny, Coll. 35 (1923); 13 (1925).

4) K. Gustavson Coll. 477 (1927).

5) V. Kubelka K. Z. 51, 331 (1930).

6) A. Küntzel, Bioch. Z. 209, 326 (1929).

anioni (în prezenţa de săruri ca NaCl), cât şi de cationi (în prezenţa de baze sau acizi). Influenţa cea mai mare asupra sarcinii electrice o au acizii şi bazele. Valoarea îmbibării trece printr'un maxim la creşterea concentraţiei acidului. Se poate observa şi influenţa valenţei anionului asupra îmbibării

$$(NaCl,\ K_2SO_4,\ KH_2PO_4).$$

Maximul îmbibării în soluţii de acizi se observă bine la gelatină (Kuhn [1]) (fig. 149) şi la colagen [2]). In cazul acizilor slabi, maximul îmbibării gelatinei se deplasează în domeniul concentraţiilor mari.

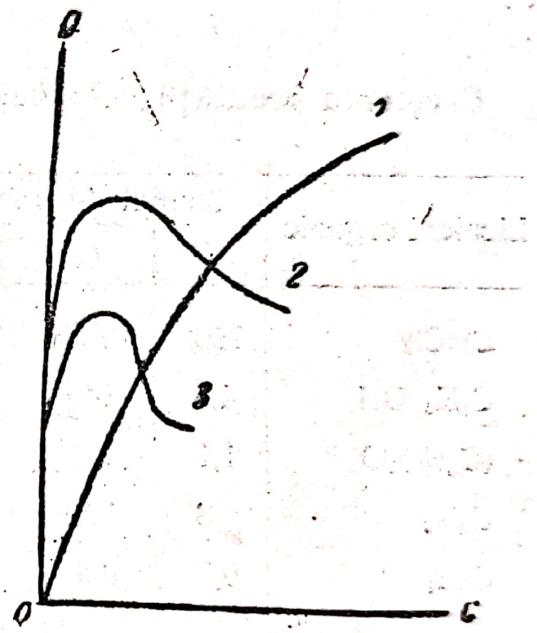


Fig. 149. — Imbibarea gelatinei în soluţii de acizi.
1. acid acetic; 2. acid clorhidric; 3. acid sulfuric.

Maximul de îmbibare a gelatinei, care se obţine la introducerea ei în soluţii de acid clorhidric de diferite concentraţii, a fost explicat de Prokter şi Wilson[3]) din punct de vedere al presiunii osmotice, care se produce în gel datorită disolvării clorurii de gluten. Cum în interiorul gelului se găseşte clorură de gluten şi HCl care a difuzat în gel, iar la exterior numai soluţie de HCl, se stabileşte echilibrul lui Donnan, care determină presiunea osmotică în interiorul gelului, presiune care produce mărirea volumului gelului elastic. La concentraţii mici are loc disociaţia complectă a clorurii de gluten în Cl^- şi un ion coloidal, care nu este capabil să difuzeze prin pereţii gelului; cu mărirea concentraţiei de HCl, cantitatea lui creşte, iar la concentraţii mari de HCl, se micşorează atât cantitatea de clorură de gluten disociată cât şi îmbibarea.

---

1) A. Kuhn, K. Beih. 14, 147 (1921); E. Sauer u. E. Kleverkaus, K. Z. 50, 130 (1930).

2) V. Kubelka u. J. Wagner, K. Z. 46, 107 (1928).

3) H. Prokter a. J. A. Wilson, J. Ch. Soc. L. 109, 304 (1916); S. M. Lipatov, Coloizii, 133 M. 1933.

9. INFLUENȚA STRUCTURII POLARE

Adăugarea în apă a substanțelor organice coboară deobicei gradul de îmbibare al gelurilor hidrofile, în special atunci când substanțele adăugate se hidratează puternic. Aici joacă, fără îndoială, un mare rol structura polară a moleculei și valoarea constantei dielectrice. S'a căutat să se explice multe procese fizico-chimice coloidale pe baza structurii polare a moleculelor, cercetându-se pentru aceasta polarizarea dielectrică a soluțiilor [1]). A fost studiată din acest punct de vedere îmbibarea câtorva geluri liofile în lichide organice. Sakurada [2]), studiind îmbibarea acetil-celulozei a tras concluzia că acetil-celuloza se îmbibă bine în lichide care au un dipolmoment relativ mare (tab. 84).

Tabela 84

Creșterea greutății acetilcelulozei la îmbibarea în solvenți organici
(g la 100 g)

Lichidul organic	Timpul de îmbibare în zile				Constanta dielectrică D	Dipolmomentul în μ
	2	6	13	17		
$CHCl_3$	780	1188	1381	1894	5,2	1,05
C_2H_5OH	4,8	14,0	14,5	14,7	25,8	1,35
$(C_2H_5)_2O$	1,1	2,6	5,4	5,4	4,3	1,20
C_6H_6	0,8	1,3	1,3	—	2,26	0,26
CCl_4	0,2	0,4	—	0,6	2,23	0,40

Dacă îmbibarea unui compus polar se produce într'un amestec de două lichide care nu sunt polare, îmbibarea este neglijabilă ($C_6H_6 + CCl_4$). Dacă însă îmbibarea are loc în amestecuri în care unul din lichide este polar iar celălalt nepolar, se observă întotdeauna o creștere a îmbibării la creșterea concentrației lichidului polar [3]) și foarte des există un maxim de îmbibare, care este în legătură cu polarizarea dielectrică a soluțiilor.

Vorbind despre îmbibare n'am luat în considerație cantitatea de substanță ce se îmbibă, căci am presupus că îmbibarea specifică nu depinde de volumul lichidului în care decurge acest proces, subînțelegând numai că, cantitatea de lichid este pe deplin sufi-

1) Wo. Ostwald, K. Z. 45, 56 (1928).
2) I. Sakurada, K. Z. 48, 277 (1929).
3) A. Dumanschi, J. Mejenâi și E. Necriaci, Koll. J. 9, 169 (1947).

Scanned with OKEN Scanner

cientă pentru îmbibare. Experienţa a arătat că atunci când se iau cantităţi mari de substanţe, intensitatea îmbibării într'unul şi acelaş volum mare de lichid, scade. Acest fenomen, care are o mare importanţă practică, a fost studiat de Wo. Ostwald [1]) asupra mai multor cazuri. In esenţă el constă în aceea că gelul care se îmbibă şi care conţine ca impurităţi substanţe cristaline le cedează lichidului şi atunci îmbibarea nu se mai produce într'un lichid pur, ci în soluţia acelor substanţe, care s'au extras din gel [2]). Cum impurităţile care se găsesc în lichid influenţează asupra îmbibării, devine clară influenţa cantităţii de gel ce se îmbibă (regula precipitatului). Inafară de aceasta, în timpul imbibării se poate produce o reacţie chimică, datorită căreia se formează compuşi moleculari care se disolvă în lichid; şi concentraţia acestora depinde de cantitatea de gel luat. In cazul când gelul nu conţine impurităţi, imbibarea nu depinde de cantitatea lui (bine înţeles dacă solventul este în exces).

10. PROCESUL USCĂRII GELURILOR

In gel lichidul se găseşte în stare liberă şi în stare adsorbită, umplând capilarele şi acoperind suprafaţa. In primul caz, tensiunea vaporilor lui este aceeaşi ca şi a suprafeţei libere a lichidului şi numai în porii foarte fini se observă o micşorare a tensiunii de vapori.

In stare adsorbită tensiunea de vapori a lichidului care se evaporă este mult mai mică. Deaceea evaporarea lichidului liber de pe suprafaţa gelului şi din capilarele mari se face mai repede. Mai greu se face evaporarea lichidului din ultraporii fini şi a celui legat adsorbtiv. In toate cazurile, asupra vitezei de uscare are o mare influenţă viteza difuziunii lichidului prin corpul gelului, care limitează adesea procesul de uscare.

Asupra cineticei procesului influenţează mecanismul transmisiei căldurii în corpul care se usucă. Diferenţa de temperatură, care se obţine în diferite puncte ale corpului, creează condiţiile pentru producerea procesului de **termodifuziune** care deplasează lichidul din locurile cu temperatură mai înaltă spre locuri cu temperatură mai joasă. Acest fenomen se explică prin viteza mai mare a deplasării moleculelor şi prin tensiunea mai mare de vapori a lichidului la temperatură înaltă.

Pe baza celor spuse, curbele de uscare (timp — cantitatea de lichid evaporat) şi vitezele de uscare sunt curbe complexe, care

1) Wo. Ostwald u. P. P. Kestenbaum; K. Beih 29, 1 (1929).
2) C. Blow et P. Stromberg, Rec. trav. chim. Pays Bas, 48, 681 (1929).

Scanned with OKEN Scanner

constau din curbele de evaporare în condiţiile indicate mai sus; ele nu pot fi exprimate printr'o singură ecuaţie.

Procesul uscării decurge la început cu o viteză mare la o umiditate relativ mare a produsului, adesea liniar, iar apoi scade treptat.

Uscarea poate fi isotermă sau isobară. Viteza de uscare depinde de umiditatea aerului înconjurător, de temperatură şi de viteza curentului de aer de uscare.

Procesul uscării are o mare însemnătate practică, căci el este unul din procedeele cele mai folosite în diferite ramuri ale tehnologiei. Studiul acestui proces prezintă un mare interes teoretic, dând o imagine despre structura sistemelor coloidale şi a felului cum ele leagă lichidele.

Cinetica uscării este studiată în mod sistematic începând cu lucrările lui Lewis (1921) şi Lederer (1924). Cercetări mai detaliate au fost făcute de Sherwood (1931-1933), iar în URSS de A. V. Lâcov. Neajunsul tuturor acestor cercetări este legătura slabă a tuturor schemelor studiate, cu însuşirile coloidale ale sistemelor.

11. VARIAŢIA FORMEI LA IMBIBARE ŞI USCARE

La îmbibare, volumul gelului se măreşte şi dacă structura lui este aceeaşi în toate direcţiile, la sfârşitul procesului variaţia volumului se produce uniform în toate direcţiile şi bucata de gel îmbibat îşi menţine după îmbibare forma sa geometrică. Totuşi, la început, la colţuri se produce o îmbibare mai mare, căci aici stratul de substanţă este mai mic, iar plăcile subţiri se îmbibă mai repede decât cele groase. Deaceia bucata dreptunghiulară de gel, îmbibându-se, îşi schimbă forma (fig. 150).

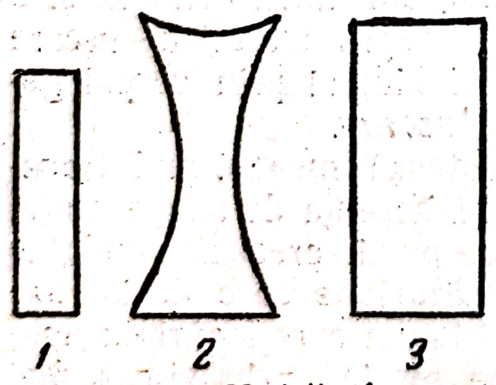


Fig. 150. — Variaţia formei la îmbibare. 1—bucata iniţială; 2 — bucata la începutul îmbibării, 3 — bucata la sfârşitul îmbibării.

In acele cazuri când structura bucăţii are o orientare anumită (este anisotropă) (de ex. fibrele de celuloză) la îmbibarea fibrei moleculele de apă se dispun între micelii lungi, mărind considerabil lăţimea fibrei; ca rezultat al pătrunderii apei, micelii lungi se curbează şi lungimea totală a fibrei se micşorează. O astfel de variaţie a lungimii e uşor de observat. Un mare interes tehnic îl prezintă variaţia lungimii fibrei de celuloză la îmbibarea

în alcalii (NaOH) în timpul așa numitului proces de mercerizare. Totuși, fenomenul este aici foarte complex și probabil mult mai amplu decât o simplă îmbibare. In mod analog se îmbibă fibrele din eterii celulozei în lichide organice.

Nu numai fibrele, dar orice gel anisotrop nu se îmbibă uniform în toate direcțiile, ceeace se observă de ex. la îmbibarea coarnelor [1]).

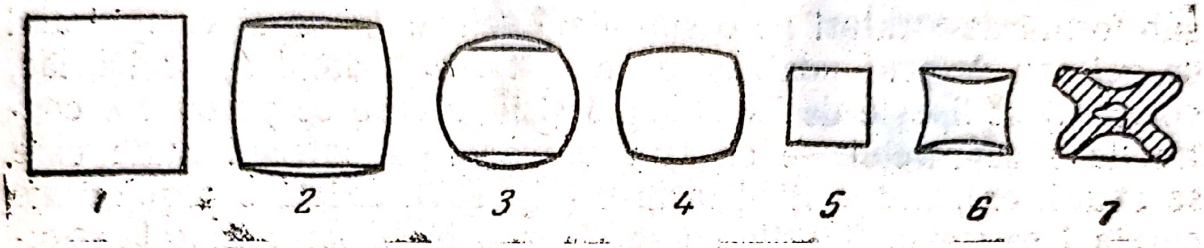


Fig. 151. — Variația formei gelului la uscare.

La uscarea gelurilor îmbibate se observă o **variație mare** a formei; acest fenomen, foarte important în tehnică, a fost până în prezent puțin explicat. Se poate spune numai că asupra deformării la uscare are o mare influență forma geometrică a corpului

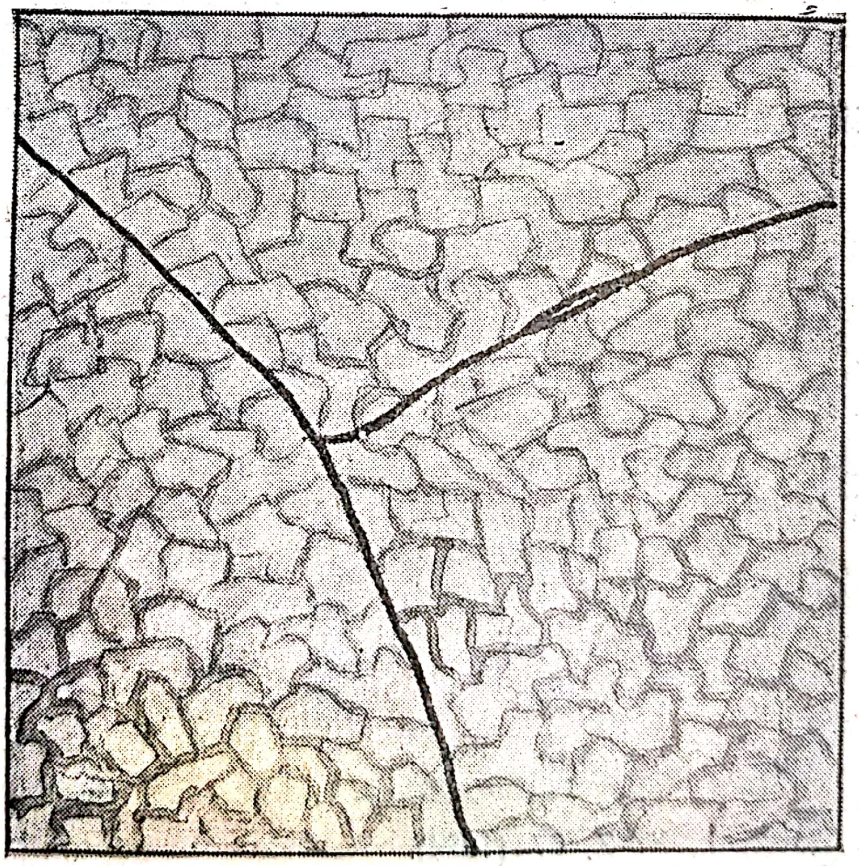


Fig. 152. Crăparea stratului de amidon udat la uscare.

1) F. Hauer, K. Z. 35, 169 (1924).

care se usucă. In fig. 151 sunt date formele obținute la uscarea treptată a unui cilindru de gelatină (15 g gelatină la 100 g apă [1]).

Uscarea decurge în ordinea numerelor (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7) dela stânga la dreapta. Figura Nr. 7 reprezintă secțiunea transversală a cilindrului uscat, cu golul format în interior. Cilindrii mai înalți dar cu diametrul mic se usucă în același mod, dar nu formează un gol în interior, ci se îngustează numai.

Sunt interesante variațiile suferite de gelurile care se usucă sub formă de straturi pe o suprafață solidă. In cazul când stratul de gel sau de praf udat, care s'a lipit (rocă, amidon, argilă, lac, colorant) se lipește de baza solidă și la uscare se produce o contracție a suprafeței, se observă o crăpare a întregii mase care se usucă, crăpăturile fiind închise (fig. 152). Există o regularitate căreia i se supun figurile ce se obțin la o crăpare; această regularitate poate fi denumită **regula perimetrului constant** [2]). Toate figurile au în medie același diametru, a cărui mărime depinde de contracția la uscare, de rezistența gelului ce se usucă și de grosimea stratului. Fenomenul unei astfel de crăpări este foarte răspândit, de ex. la uscarea rocelor, argilelor, lacurilor, etc. și prezintă un mare interes practic.

12. SCHEMA PROCESULUI DE IMBIBARE

Indiciile fundamentale care caracterizează procesul de îmbibare sunt următoarele: 1) creșterea obligatorie a volumului; 2) presiunea de îmbibare; și 3) un coeficient de temperatură pozitiv al volumului și presiunii de îmbibare. Pentru ca să fie îndeplinite condițiile fundamentale ale procesului, scheletul gelului trebue să aibă o structură elastică. O astfel de structură pot da micelii (moleculele) foarte alungite, care se împreunează într'o rețea spațială în special prin capetele lor proeminente și într'un număr mic de puncte. Fenomenul de tixotropie confirmă schema expusă a formării scheletului unui gel din molecule alungite, care poate fi ilustrată prin următoarea experiență [3]). Solul de V_2O_5, fiind în repaus, se gelifică încet și tixotropic (aprox. 3 ore). Dar dacă eprubeta cu solul se rotește în jurul axei sale, micelii în formă de ace de V_2O_5 se orientează cu axele lor lungi în direcția mișcării lichidului, atingându-se astfel unele cu altele și atunci gelificarea se produce în câteva secunde.

---

1) E. Hatschek, K. Z. 67 (1924).

2) A. Dumanschi, N. N. Criacicov și E. G. Leisle, Notele Institutului de cercetări pentru chimia coloidală. Voronej, 2, 88 (1934); Koll. J. 2, 395 (1936).

3) H. R. Kruyt, Usp. chim. 9, 682 (1940).

Scanned with OKEN Scanner

Polimerii înalți cu miceli și molecule lungi și elastice satisfac pe deplin condiția de formare a unui schelet elastic de gel, care-și schimbă ușor volumul, fără ca sistemul să se distrugă.

Sistemele care au un schelet neelastic pot fi numai pătrunse de lichid, dar nu se pot îmbiba.

Presiunea de îmbibare poate exista numai la geluri elastice, care sunt capabile să se dilate și să apese pe pereții vasului în care se găsește sistemul (experiența lui Pozniac).

Presiunea de îmbibare nu se poate explica numai prin formarea de straturi solvatate, căci această cantitate de apă este foarte mică în comparație cu variația totală de volum. Astfel, conform experiențelor noastre, cantitatea de apă legată adsorbtiv în gelatină este mai mică decât o cincime din toată apa absorbită la îmbibare [1]). Lucrurile stau altfel la îmbibarea amidonului. În acest caz nu există miceli lungi care să se îndrepte ușor și cantitatea de apă de îmbibare nu întrece cu mult cantitatea de apă legată adsorbtiv. Straturile solvatate formate dau presiune numai în perioada inițială de îmbibare (iar presiunea este aici foarte mare); în acest caz, se produce un fenomen descris de Dereaghin [2]) sub denumirea de acțiune de despicare.

Coeficientul pozitiv de temperatură de îmbibare denotă natura cinetică, analoagă presiunii osmotice și mișcării cinetice a particulelor.

Teoria osmotică a îmbibării a fost exprimată de un șir de autori [3]) (Katz, Prokter, Duclaux ș. a.) și explică destul de bine fenomenul din punct de vedere calitativ. Neconcordanța constă în faptul că coeficientul de temperatură al presiunii de îmbibare este cu mult mai mare decât s'ar putea presupune în conformitate cu ecuația presiunii osmotice. Wo. Ostwald, iar apoi Haller [4]) admit posibilitatea unei mișcări oscilatorii a micelilor și moleculelor flexibile ale gelului. Dar aceasta nu explică coeficientul mare de temperatură. Pentru explicarea lui trebue făcută o presupunere probabilă, că odată cu creșterea temperaturii o parte tot mai mare a fracțiunii puternic dispersate trece sub formă de soluție în lichidul intermicelar. Această soluție, găsindu-se în rețeaua micelară ca și când ar fi într'o membrană semipermeabilă, datorită diferenței între concentrația din interior (în mediul intermicelar) și dinafara gelului, creează o presiune osmotică — presiunea de îmbibare — care produce mărirea volumului sistemului. O astfel

---

1) T. P. Tiajolova, Koll. J. 3, 631 (1937).

2) B. V. Dereaghin și E. Obuhov, Izv. An. U.R.S.S. OMEN, 743 (1936).

3) F. Bartell a. L. B. Seams. J. Ann. Ch. Soc. 44, 289 (1922); C. M. Lipatov. Polimerii înalți (coloizii liofili) AN. B.S.S.R., 45, 1943.

4) Wo. Ostwald, K. Z. 49, 60 (1929); W. Halter K. Z. 49, 74 (1929).

de presupunere, foarte verosimilă, explică coeficientul mare de temperatură al îmbibării. Există o serie de experienţe care confirmă aceasta. Gelurile de gelatină, din care s'a scos în prealabil prin spălare fracţiunea solubilă se îmbibau mult mai puţin.

Marele efect termic pozitiv nu este în legătură propriu zisă cu îmbibarea, ci cu primul stadiu de adsorbţie şi de udare a coloidului care se îmbibă, lichidul contractându-se. Procesul de disolvare şi de creştere a volumului are un mic coeficient termic negativ.

13. SINEREZA

Un gel care conţine o cantitate mai mare sau mai mică de lichid, începe cu timpul să-şi schimbe treptat proprietăţile, ceeace se numeşte **îmbătrânirea** sistemului; aceasta este caracteristic pentru toate sistemele coloidale.

Datorită fenomenului de îmbătrânire, un şir întreg de procese decurg ireversibil, sau semireversibil, adică procesul invers se produce cu o oarecare întârziere, sau, cu alte cuvinte, se observă hysteresis.

Gelul îmbibat, sau în special acela care s'a format cu timpul dintr'un sol, începe să separe o parte din lichidul reţinut, la început sub formă de picături pe suprafaţă, iar apoi, micşorându-şi volumul, sub forma unei mase destul de mari, aşa cum se vede în fig. 1 şi 2 (fig. 153), unde partea înnegrită reprezintă contracţia treptată a gelului care ocupa la început întreg paharul până la nivelul AB. Acest fenomen se numeşte **sinereză.** La sinereză nu se separă solvent pur, ci o soluţie foarte diluată, care conţine şi substanţa coloidală. Acest fenomen a fost observat de Wo. Ostwald [1]), indicându-se apoi importanţa lui atât teoretică cât şi practică. Fenomenul de sinereză se observă la cleiul de amidon, la clei, la coloranţi solubili în ulei, la materiale izolante, gelatină, săpunuri, lapte covăsit, pâine ş. a.

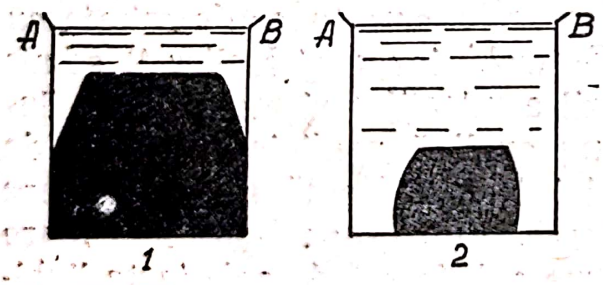


Fig. 153. Variaţia volumului la sinereză.

Sinereza depinde de mai multe cauze [2]). In unele cazuri mă-

1) Fenomenul de sinereză a fost descris de Graham în 1864 (Th. Graham, Ostwalds Klassiker Nr. 179), dar nu i s'a dat importanţă şi abia după 50 de ani Ostwald a semnalat însemnătatea lui. Lumea mărimilor (trad.) 104. 1930.

2) A. Kuhn, K. Z. 46, 299 (1928).

rirea concentrației gelului contribue la sinereză, ceeace se observă la SiO_2, cauciuc și în anumite cazuri la viscoză; în alte cazuri mărirea concentrației micșorează intensitatea procesului, ceeace s'a dovedit la amidon, agar, acetilceluloză și viscoză.

Separarea lichidului se face cu o anumită viteză, viteza de sinereză nefiind constantă: la început ea este foarte mică, apoi crește treptat și în fine se oprește brusc.

Momentul începerii sinerezei, adică separarea primelor picături de lichid, depinde, ca și viteza, de concentrația gelului.

Se observă o influență considerabilă a temperaturii asupra sinerezei, astfel sinereza geraninei la 25° se termină peste 5 zile, iar la 6°, peste 24 zile, adică odată cu scăderea temperaturii se micșorează viteza (Lipatov).

La proteine, sinereza depinde de pH. Astfel, lucrările lui Ostwald și Lloyd [1]) au arătat că la gelatină sinereza se observă numai în punctul isoelectric.

Caracterul lichidului arată o mare influență asupra fenomenului de sinereză. Sinereza cauciucului în benzen se produce mai repede decât în CCl_4 (Leblanc [2]).

Impuritățile din lichide schimbă deasemenea fenomenul de sinereză. Sinereza se produce mai repede, dacă sistemul se supune unei acțiuni mecanice. Astfel, unele geluri arată acest fenomen numai la presiune sau la agitare. Forma vasului are și ea influență asupra fenomenului de sinereză [3]).

---

1) Wo. Ostwald a. D. Lloyd, Bioch. J. 14, 147, 587 (1927).
2) M. Leblanc u. M. Krüger, Z. Elektroch. 27, 337 (1921).
3) S. M. Lipatov, J. R. F. H. O. 62, 37 (1930); N. P. Pescov, articole în K. Z. 1926-1929.

XXIX. LICHIDUL LEGAT ADSORBTIV IN SISTEMELE COLOIDALE

1. VARIAȚIA PROPRIETĂȚILOR MEDIULUI DE DISPERSIUNE LA SUPRAFAȚA PARTICULEI DISPERSE

In capitolul referitor la solvatarea solurilor am făcut cunoștință cu variația mediului de dispersiune, care este legat adsorbtiv de miceli. Prin capacitatea de a lega lichid (în particular apa) se poate caracteriza afinitatea unei substanțe coloidale față de mediul ei, adică liofilia.

Să cercetăm aceste variații ale mediului de dispersiune în cazul gelurilor liofile.

Suprafața micelilor substanțelor coloidale, ca și anumiți radicali ai macromoleculelor, care există independent în solurile compușilor macromoleculari (proteine, pectine, etc.) leagă o parte din mediul de dispersiune, de ex. apa, care se găsește în directa lor apropiere, schimbând mult însușirile ei (capacitatea calorică, capacitatea de a disolva, densitatea, micșorarea tensiunii de vapori, etc.).

Vom denumi această apă — **apă legată:** în majoritatea cazurilor ea va fi **mediu legat adsorbtiv.**

Faptul că particulele coloidale rețin în jurul lor o parte din mediul de dispersiune a fost explicat de autor încă în anul 1913 [1])

Mai târziu, această reprezentare a fost aplicată de Kruyt în anul 1922 pentru caracterizarea solurilor liofile.

Astfel, întreaga cantitate W de apă a sistemului geliform poate fi împărțită în două: apa legată adsorbtiv — X și apa invariabilă liberă. Deaceea, umiditatea sistemului este alcătuită din umiditate liberă (UL) și din umiditate legată (ULG), care diferă mult prin însușirile lor una de alta. Expresia generală a umidității va fi: (UT) umiditatea totală = umiditatea liberă (UL) + umiditatea legată (ULG).

---

1). A. V. Dumanschi. Disertație despre soluțiile coloidale, Chiev, 1913.

Inafară de apa legată, sistemul mai poate reține o oarecare cantitate de apă prin structura lui, asemănător unui burete care absoarbe un mare volum de apă prin porii săi. Această apă reținută are proprietățile apei libere și se socotește ca umiditate liberă.

La îmbibarea cu apă a sistemelor disperse, se observă o degajare considerabilă de căldură, care determină procesul de îmbibare adsorbtivă a suprafeței particulelor cu lichid. Valoarea acestui efect termic este de aceeași ordine de mărime ca și procesul chimic exoterm al formării hidraților.

O variație atât de mare a rezervei de energie denotă că în sistem se produc schimbări mari, în special în faza lichidă, care se orientează la limita de separație a suprafeței solide. Apa legată capătă în acest caz alte proprietăți.

Pierderea unei mari părți din energia cinetică a moleculelor adsorbite este în legătură cu variația rezervei de energie. De adsorbție este legată o anumită repartiție a lor în stratul superficial. De acest lucru va depinde micșorarea constantei dielectrice a apei legate (Marinescu) dela 80 la 2,2. La repartiția, la limita de separație solid-lichid, moleculele de apă complectează spațiul în mod diferit. Repartizarea cea mai rară revine moleculelor sub formă de ghiață obișnuită; una mai deasă celor sub formă lichidă și cea mai densă — în cazul moleculelor legate adsorbtiv (Racovschi, Cotucov) până la 1,28 și 2,45. Micșorarea capacității calorice este în legătură cu oprirea mișcării particulelor adsorbite și cu simplificarea moleculelor polimere complexe de apă până la cele monomoleculare din stratul de adsorbție.

In stratul de adsorbție, moleculele se orientează într'un mod anumit, asemănător unei rețele cristaline, după cum a arătat cercetarea roentgenografică a lui Kolkmeirer [1]). Forțele mari de atracție, care apar la limita solid-lichid, orientarea moleculelor, dispunerea deasă a moleculelor în faza lichidă fac posibilă presupunerea cu privire la adsorbția apei în mai multe straturi, cu un strat de adsorbție a cărui orientare devine treptat tot mai slabă (dela centru la periferie), analog unui strat de difuziune (Polanyi, Bradley). Un astfel de strat are o structură analoagă cu cea a unei atmosfere ionice care există la suprafața micelilor, adică primul strat este puternic legat, iar apoi urmează stratul difuz, care se întinde relativ adânc în interiorul lichidului.

---

1) N. H. Kolkmeirer u. J. C. L. Teverjie, Z. Kristallog. A, 88, 226 (1934).

Moleculele vor fi orientate. Se va observa o contracție precum și micșorarea constantei dielectrice și se vor schimba și alte proprietăți.

Acest raționament este aplicabil unei suprafețe care se poate uda și corespunde condițiilor unui sistem coloidal, ai cărui miceli au o suprafață netă de separație între faze. In cazul sistemelor hidrofile, care se disolvă în mod real (sub formă de molecule separate) în compuși macromoleculari, fenomenul legării apei nu se va produce după suprafața de separație, ci după anumiți radicali, de fiecare radical putându-se lega un mic număr de molecule de apă. Astfel, datorită numărului mare din acești radicali (OH, NH_2, CO_2, etc.), un gram de substanță coloidală trebue să lege o mare cantitate de apă.

Cu cercetarea structurii particulelor coloidale am ajuns la ideea existenței unei sfere apoase cu structură difuză, care înconjoară particula hidrofilă, fără ca aceasta să aibă o limită de separație net observabilă cu mediul de dispersiune.

Măsurările adsorbției arată că raza de acțiune se limitează la câteva diametre moleculare, în timp ce proprietățile mecanice ale stratului superficial arată posibilitatea unei acțiuni la o distanță de zeci de mii de angströmi. In ultimul timp Bowden [1]) a încercat să explice această chestiune prin măsurarea durității, a frecării și a lipirii peliculelor gazoase, lichide și solide pe suprafețe perfect șlefuite. El a arătat că forțele de adsorbție nu acționează la distanțe prea mari, egale cu mii de angströmi. Totuși, nu s'a putut da un răspuns definitiv în chestiunea distanței la care se manifestă această acțiune; această distanță întrece probabil dimensiunea câtorva diametre moleculare, în special la adsorbție pe suprafața moleculelor polare.

In ultimul timp, B. Dereaghin a arătat că straturile subțiri de lichid, în special la limita de separație cu solidul, au proprietăți anormale, diferite de proprietățile lichidului în masă. Chiar la o grosime de 0,1 μ acest strat arată o elasticitate și o rezistență la deplasare, caracteristice unui corp solid [2]).

Astfel, se poate spune că sfera de apă legată din jurul particulei este în general polimoleculară.

2. STRUCTURA SFEREI APOASE

Noțiunea de lichid legat de particula coloidală se poate aborda pornind dela schema pe care am cercetat-o la studiul

1) F. P. Bowden, J. F. H. 5, 384 (1934).
2. B. Dereaghin și E. Obuhov, Koll. J. I. 385 (1935).

procesului de condensare capilară (fig. 85). In această schemă am văzut că formarea meniscurilor de lichid în capilare se producea înainte de acumularea lichidului adsorbit pe suprafață; aceasta se putea explica prin distilarea isotermă a lichidului adsorbit pe suprafața adsorbantului, unde tensiunea lui de vapori este mai mică decât în spațiul înconjurător.

Vedem că tensiunea de echilibru a vaporilor lichidului suferă la suprafață o depresiune Δp, care este cu atât mai mare cu suprafața adsorbantului, unde tensiunea lui de vapori este mai h de suprafața adsorbantului, adică

$$\Delta p = f(h).$$

La rândul său, energia liberă a straturilor de apă este funcție de mărimea h, adică

$$A = (f)h,$$

iar energia liberă (excedentară) va fi cu atât mai mică, cu cât h e mai mic. Cu alte cuvinte, se poate spune că **„activitatea lichidului"** legat de suprafață va fi micșorată.

Se poate da grafic o reprezentare a variației tensiunii vaporilor staturilor de lichid, în funcție de distanța h, sub forma curbei reprezentată în fig. 154.

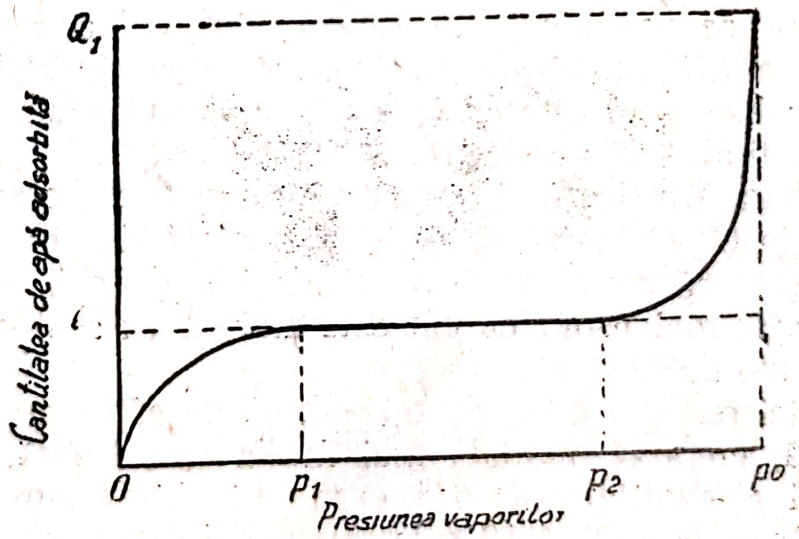


Fig. 154. — Relația între tensiunea de vapori și cantitatea de lichid adsorbit la suprafață.

Din grafic se vede că pe măsura creșterii concentrației lichidului adsorbit, tensiunea de echilibru a vaporilor crește repede dela zero la p_1 — adică până la formarea stratului mono-

molecular saturat al lui Langmuir, Q_∞. O mică variaţie ulterioară a tensiunii de vapori până la P_2 nu influenţează aproape deloc asupra cantităţii Q_∞ de lichid adsorbit. La o creştere şi mai mare a tensiunii de vapori începe formarea de straturi polimoleculare şi tensiunea de vapori se apropie repede de p_0 — tensiunea de vapori a lichidului liber. Vom denumi cantitatea de lichid Q_1, **lichid legat.**

Acelaş fenomen se produce şi atunci când adsorbantul este cufundat în lichid. Atunci, chiar la suprafaţă se va dispune stratul monomolecular rezistent al lui Langmuir, iar după el se vor dispune straturile de lichid din ce în ce mai puţin legat, pe măsura creşterii distanţei h, adică se formează o **sferă difuză** legată şubred.

Stratul exterior al sferei difuze se distruge uşor sub acţiunea unui şir de factori, de ex. la creşterea temperaturii [1]) sau la introducerea unor substanţe solubile. Acestea din urmă distrug straturile cu atât mai adânci de apă legată, cu cât este mai mare concentraţia lor. Legarea apei este un proces exoterm, cantitatea maximă de căldură (aprox. 2000 cal/mol apă) se degajează la formarea stratului intern, în special a celui monomolecular, şi o cantitate mult mai mică la formarea stratului difuz [2]). Din această cauză substanţele deshidratante ca alcoolul distrug în special stratul difuz [3]).

Asupra cantităţii de apă legată influenţează electroliţii: deobicei, cantităţi mici de electrolit măresc cantitatea de apă legată, o aduc la maxim, apoi, la o creştere ulterioară a concentraţiei, cantitatea de apă legată scade [4]).

Apa legată a stratului difuz nu trece prin îngheţare în ghiaţă obişnuită la 0°, ci la o temperatură mai joasă, căci şi aceasta este în legătură cu distrugerea straturilor de apă, care se produce cu atât mai uşor cu cât este mai mare distanţa h a stratului de suprafaţă.

De aici rezultă, ca o consecinţă, că cu cât temperatura este mai joasă, cu atât înghiaţă mai multă apă legată. De ex. în amidon (1 g) cantitatea de apă, care nu înghiaţă reprezintă 0,33 g la —6°, 0,2 g la —8°, 0,16 g la —12°C (Ceşeva).

---

1) A. Dumanschi şi O. Neimann, Koll. J. 2, 615 (1936); T. Granscaia şi N. Sakun, Koll. J. 3, 117 (1937).

2) M. V. Ciapec A. A. Mozgovoi şi G. I. Tretiacov, Koll. J. I. 399 (1935).

3) M. V. Ciapec şi A. A. Mozgovoi, Koll. J. 1, 71 (1935).

4) A. Dumanschi şi M. V. Ciapec, Koll. J. 2, 95 (1936).

Scanned with OKEN Scanner

3. APA LEGATĂ ȘI HIDROFILIA

Pentru caracterizarea substanțelor după capacitatea lor de a lega apa, determinările trebue făcute în anumite condiții precise. In acest caz capacitatea de a lega apa este o caracteristică a hidrofiliei sistemului dispers. Capacitatea substanțelor de a lega apa este diferită. Astfel, apa legată reprezintă pentru gelatină 40% (socotit la substanța uscată), pentru agar — 61%, pentru amidon — 37% și pentru SiO_2 până la 30%. Variația cantității de apă legată poate servi drept indice pentru îmbătrânirea sistemului coloidal, arătând că îmbătrânirea este în legătură cu variația hidrofiliei. Astfel, solul de hidroxid de fier [1]) proaspăt preparat, are la 1 g de substanță uscată 5,37 g apă legată, iar peste un an și jumătate numai 0,29 g. Cercetarea fenomenului de sinereză la amidon și gelatină (T. Granscaia) a arătat că la aceste geluri cantitatea de apă legată nu se schimbă nici după sinereză, ceeace înseamnă că la aceste substanțe fenomenul de sinereză, este mai mult legat de variația structurii gelului prin contracția scheletului lui, decât cu variația hidrofiliei. Acest punct de vedere a fost exprimat și de S. M. Lipatov.

Cercetarea cantității de apă legată la îmbibare dă un răspuns precis la chestiunea despre natura apei de imbibare. Cantitatea cea mai mare de apă de imbibare nu este legată direct de particulele gelului.

La coagularea proteinelor datorită temperaturii, se micșorează cantitatea de apă legată, dar deshidratarea este departe de a fi complectă [2]).

Din cele expuse se vede că cercetarea apei legate la sistemele hidrofile, caracterizează în primul rând gradul lor de hidrofilie și în al doilea rând ne permite să ne dăm seama de variațiile proprietăților sistemului în funcție de diferite condiții.

Până acum am cunoscut multe metode care indică prezența apei legate adsorbtiv. Să cercetăm metoda refractometrică, ce se aplică la determinarea cantității de apă în sistemele geliforme insolubile în apă. Din cauza marii dificultăți de determinare și de variație a concentrației prin metoda crioscopică, A. V. Dumanschi [3]) a propus determinarea concentrației unei soluții de zahăr adăugate, cu ajutorul refractometrului. Metoda refractometrică constă în următoarele:

---

1) E. Șurâghina, Koll. J. 2,55 (1936).
2) H. Weber u. H. Vermshold, Bioch. Z. 234, 62 (1931).
3) A. Dumanschi, K. Z. 65, 178 (1933).

Scanned with OKEN Scanner

Să presupunem că o probă de substanţă este egală cu P g şi conţine a % apă, adică în această probă vor fi conţinute $\frac{a\,P}{100}$ apă.

Să luăm acum o probă de B g soluţie de zahăr, care conţine b_1% zahăr (b_1g zahăr la 100 g soluţie) şi s'o amestecăm cu prima. Zahărul din soluţie se va disolva acum şi în apa liberă a probei a cărei cantitate în grame este egală cu:

$$\frac{a\,P}{100} + B\frac{100-b_1}{100} - x,$$

unde x este cantitatea de apă legată de substanţa din proba P. Să filtrăm sau să ultrafiltrăm toată partea dispersată coloidal şi să determinăm în filtrat cu refractometrul procentul de zahăr, în greutate b_2%; atunci cantitatea de zahăr disolvat va fi

$$\left(\frac{a\,P}{100} + B\frac{100-b_1}{100} - x\right).\frac{b_2}{100-b_2} = B.\frac{b_1}{100}\;; \qquad (157)$$

de aici determinăm

$$x = \frac{a\,P}{100} + B\frac{b_2-b_1}{b_2}.$$

Formula (157) se poate aplica numai atunci când proba luată de coloid nu conţine substanţe disolvate (nu se formează sol). Dacă există asemenea substanţe, ele vor trece în filtrat şi se vor determina cu refractometrul sub formă de zahăr. Şi pentru acest caz a fost dată o ecuaţie pentru determinarea cantităţii de apă legată (A. Dumanschi). In locul zahărului se pot lua şi alte substanţe, care însă să nu se adsoarbă şi să nu schimbe sistemul [1]).

In locul refractometrului este mai uşor de a folosi interferometrul [2]); în acest caz, precizia determinării creşte mult. Bineînţeles că variaţia concentraţiei substanţei adăugate poate fi determinată şi analitic în prezenţa coloidului.

Să cercetăm acum câteva exemple de aplicare practică a **apei legate.**

---

1) G. Brigss, J. Phys. Ch. 36, 367 (1932); H. Weber u. H. Vermshold. Bioch. Z. 234 62 (1931).

2) A. Dumanschi şi O. V. Neumann, Koll. J. 2, 615 (1936).

Unii dintre primii care au aplicat-o la rezolvarea problemelor practice ale rezistenței plantelor la îngheț și secetă, au fost Gortner și Newton [1]). In U. R. S. S. acestei probleme i-au fost dedicate lucrările lui N. Maximov. S'a văzut că plantele rezistente la secetă și la îngheț conțin în general o mare cantitate de apă legată. S'au cercetat deasemenea și țesuturile animale. S'a constatat că corpurile animalelor tinere și țesuturile tinere conțin mai multă apă legată decât cele bătrâne. Pe măsură ce îmbătrânesc, cantitatea de apă legată scade, iar apa liberă crește [2]). Un fenomen analog s'a observat și la plante. Bouyoucos [3]), Mac Coll și Beidemann, Trofimov, Dumanschi [4]), au cercetat din acest punct de vedere apa din sol și au arătat că apa legată este o rezervă moartă care nu este aproape deloc folosită de plante.

Multe proprietăți tehnice ale unui șir de sisteme coloidale care au o mare însemnătate în industria alimentară depind de capacitatea de a lega apa. Procesul coacerii pâinii, de ex., se caracterizează foarte bine prin variația capacității produsului de a lega apa. Capacitatea de a lega apa este la făina de grâu 44,0%, la cocă 53,5%, la pâinea caldă 82,7%, la pâine după două ore 82,7%, după patru ore 81,2%, după 6 ore 79,6% după 24 ore 72,0% după 72 ore 69,4%, după 120 ore 67,4%. Astfel, sistemul coloidal este cel mai hidrofil (leagă cea mai mare cantitate de apă) în pâinea coaptă (A. Dumanschi, A. G. Culman).

Următorul exemplu lămurește sugestiv marea însemnătate a apei legate pentru explicarea umidității sistemelor coloidale. Coca și pâinea de grâu coaptă din ea, au practic aceeași umiditate (aceasta se determină prin uscare la 105°). Totuși, ca aspect exterior, la pipăit coca pare mult mai umedă. In cazul de față la creșterea hidrofiliei la coacere, cea mai mare parte din apă se leagă adsorbtiv și produsul posedă o **umiditate liberă** mai mică.

La păstrarea pâinii, în sistem se produce un proces invers, sistemul începe să piardă capacitatea de a lega apa. Se produce un proces de îmbătrânire, numit **învechirea pâinii** [5]).

---

1) R. Gortner a. W. F. Newton, J. Agr. Soc. 12, 1 (1922); 14, 178 (1924); J. Martin, J. Agr. Res. 35, 493 (1927).

2) F. Thoenes, Bioch. Z. 157, 174 (1925).

3) G. S. Bouyoucos, J. Agr. Res. 8, 195 (1917).

4) A. Dumanschi și A. P. Dumanscaia, Comun. institutului național de cercetări coloidale Nr. 2, 43 (1934); M. Ciapec, loc. cit. 2, 56 (1934).

5) A. Dumanschi, A. G. Culman și O. N. Golosova, J. P. H. 7, 585 (1934); Com. institutului de cercetări pentru industria pâinii 9 (1934); Coll. J. 1, 55 (1935).

Sorturile de făină de grâu pot fi caracterizate prin capacitatea de a lega apa. Cercetări prealabile au arătat că această caracteristică coincide îndeaproape cu caracteristica adoptată în industria brutăriei [1]).

Posibilitatea de a lega apa și de a o face incapabilă de a fi solvent are o mare importanță în toate cazurile în care se determină concentrația unei soluții care se găsește deasupra unei mari cantități de precipitat hidrofil. Calculând acum pe baza concentrației găsite cantitatea de substanță disolvată, s'ar putea obține date exagerate.

Astfel la analiza sfeclei de zahăr, concentrația zahărului se determină în soluția obținută din pulpa hidrofilă a sfeclei.

La calculul zahărului total se obțin, desigur, valori prea mari [2]).

Procesul prelucrării pielei este deasemenea legat de variația capacității obiectului prelucrat de a lega apa.

Am dat numai câteva exemple pentru a arăta importanța problemei apei în chimia coloidală atât teoretică, cât și aplicată. Referitor la această problemă există destul de multe lucrări, dar nu s'a dat încă o lămurire satisfăcătoare asupra importanței acestei probleme din chimia coloidală și însemnătatea ei în disciplinele aplicate.

Am vorbit tot timpul despre sistemele apoase. O legare analoagă trebue să se observe și cu privire la alte lichide, în special cele dipolice. Până în prezent această chestiune n'a fost aproape deloc cercetată [3]).

---

1) N. A. Uspenschi, Coll. J. 1, 69 (1935).
2) S. E. Harin, Koll. J. 1,507 (1933); A. Dumanschi, Usp. chim. 4,177 (1933); A. Dumanschi, Știința solului și agronomia, 125 (1925).
3) A. Dobry, J. Chim. phys. 35, 20 (1938).

Scanned with OKEN Scanner

XXX. SISTEMELE GELIFORME CA MEDII

1. GELURI ŞI SOLURI

Gelurile sunt de multe ori medii în care se produc atât procese chimice, cât şi fizice.

Dintre procesele fizice ne vom opri asupra difuziunii şi conductibilităţii electrice, acestea observându-se cel mai des. Gelurile în care substanţa coloidală se găseşte în concentraţii mici nu împiedică aproape deloc difuziunea cristaloizilor, ceeace a menţionat pentru prima oară Graham în lucrările lui. Totuşi, la o cercetare mai amănunţită a difuziunii solurilor [1]) s'a observat că solurile mai concentrate micşorează viteza de difuziune. Această micşorare a vitezei trebue să depindă de trei cauze:

1) Structura gelului reprezintă o împletitură complexă, îmbibată cu lichid. Prin lichid se produce o difuziune liberă, structura reprezintă însă elemente impermeabile, care micşorează prin prezenţa lor drumul liber al moleculelor care difuzează, din care cauză se observă micşorarea vitezei de difuziune.

2) Structura gelului este hidratată şi în jurul elementelor ei lichidul are proprietăţi întrucâtva diferite, din care cauză în această parte de lichid este posibilă o altă viteză de difuziune. Din acest motiv, difuziunea substanţelor, care contribue sau împiedică îmbibarea (sulfaţii, clorurile) va decurge diferit; influenţează deasemenea şi pH-ul mediului.

3) La suprafaţa elementelor de structură se poate produce adsorbţia substanţei ce difuzează, ceeace la rândul său micşorează mult viteza de difuziune. Experienţele au arătat că natura substanţei care difuzează are o mare influenţă asupra fenomenului. Astfel, clorurile metalelor alcaline difuzează uşor în gelatină, în timp ce sulfaţii difuzează cu viteză mai mică.

Coloranţii, care reprezintă soluţii macromoleculare, difuzează deasemenea cu viteză mai mică [2]). Difuziunea coloizilor se

---

1) P. Nell. Ann. Phys. (4), 118, 323 (1905); A. Dumanschi, K. Z. 3,210 (1908); A. E. Aleev şi A. F. Gherasimov, J.R.F.H.O. 62, 349 (1930).

2) R. O. Herzog u. A. Polotzky, Z. phys. Ch. 87, 449 (1914).

Scanned with OKEN Scanner

produce cu atât mai greu cu cât este mai mică dispersiunea lor. Viteza de difuziune este bineînțeles în legătură cu concentrația gelului; viteza scade cu creșterea concentrației gelului.

Un șir de electroliți ca zahărul, glicerina, alcoolul, micșorează permeabilitatea gelatinei și agarului; alții, ca de ex. ureea, o măresc.

Fenomenul de conductibilitate electrică este în legătură cu viteza deplasării ionilor. Structura gelurilor poate fi o piedică la fel ca și la difuziune, micșorând parametrul transversal liber după care se deplasează curentul de ioni. Experiența a arătat că această presupunere este justă — conductibilitatea electrică în geluri este cu atât mai mică cu cât este mai mare concentrația lor, deși gradul de disociere rămâne invariabil [1]). Ca și în cazul difuziunii, procesul se complică prin fenomene de adsorbție, prin hidratarea elementelor de structură și prin influența pH-ului; același lucru se observă și la variația mărimii conductibilității electrice.

Conductibilitatea nu se schimbă la coagularea solului cu un electrolit. Aceasta arată că mișcarea ionilor se face în lichidul intermicelar care are viscozitatea obișnuită a soluțiilor de electroliți. Regula lui Walden despre relația între conductibilitatea electrică și viscozitate este aplicabilă numai mediului intermicelar.

Studiind variația conductibilității electrice a solurilor și gelurilor se poate determina volumul fazei disperse împreună cu stratul solvatat [2]).

Fenomenele de difuziune se desvoltă în geluri aproape tot așa ca și în lichide pure și deaceea reacțiile între corpurile dizolvate decurg normal. Diferența va consta în aceea că, datorită structurii gelului, curenții de convecțiune și amestecarea lipsesc.

In cazul formării prin reacție a unui corp solid, centrele de cristalizare se vor forma la fel ca și în lichidele libere; dar absența amestecării va îngreuna accesul liber al substanței, din care cauză se poate aștepta o creștere lentă, liniștită a cristalelor, care în aceste condiții pot atinge dimensiuni considerabile. Formarea unor asemenea cristale foarte bine desvoltate a fost observată de Hatschek [3]) în gelul de SiO_2.

---

1) A. Dumanschi, Z. phys. Ch. 60,553 (1907).

2) A. Dobry, J. Chim. phys. 35, 20 (1938); Slavinschi, J. chim. phys. 23, 710 (1926) 26, 368 (1929).

3) E. Hatschek, K. Z. 10, 77, 265 (1912).

Scanned with OKEN Scanner

2. INELELE LUI LIESEGANG

La reacțiile unde se formează precipitate, se observă foarte des o separare neuniformă de precipitat în întreg volumul gelului.

Precipitatul se separă în straturi sau inele separate unele de altele prin intervale transparente. Acest fenomen a fost descris pentru prima dată în anul 1896 de Liesegang [1]), iar apoi fenomenul depunerii straturilor de substanță insolubilă, obținută ca rezultat al unei reacții de schimb în geluri, cunoscut sub numele de inelele lui Liesegang, a fost cercetat amănunțit atât de însuși Liesegang, cât și de alți chimiști.

Pentru a înțelege acest fenomen este necesar a face următoarea experiență. Să cântărim 4 g de gelatină și s'o disolvăm prin încălzire în 120 g apă, căreia i s'a adăugat în prealabil 0,12 g bicromat de potasiu. Se va obține o soluție colorată în galben. Această soluție se toarnă în strat subțire pe o placă de sticlă cu lățimea de 10-15 cm. După întărirea gelatinei, la mijlocul stratului de gelatină se pune o picătură mare (5 picături la un loc)

Fig. 155. — Inelele lui Liesegang pe o placă de gelatină.

1) R. Liesegang, Naturwiss. 11, 353 (1896)

de soluţie de $AgNO_3$ 8,5%. După aceasta, placa se lasă în repaus. După 24 ore vom observa pe placă o serie de inele concentrice, aşa cum se vede în fig. 155. Aceste inele sunt inelele lui Liesegang.

O soluţie asemănătoare de gelatină cu bicromat se toarnă într'o eprubetă şi apoi, după întărirea gelatinei (peste vreo 3 ore) se toarnă deasupra un strat de 2 cm soluţie de $AgNO_3$. In eprubetă se va observa o serie de straturi, după cum se vede în fig. 156 (eprubeta 3 şi 4); inelele nu au aceeaşi grosime şi se găsesc la distanţe diferite. O asemenea depunere periodică nu se observă numai la această reacţie, dar şi la multe altele. Astfel, $AgNO_3$ poate fi înlocuit cu o sare de plumb; în acest caz se obţin inele de $PbCr_2O_7$; gelatina poate fi înlocuită cu agar. Apoi, în eprubete se obţin inele bine conturate dacă se prepară o gelatină cu $MgCl_2$ şi dacă după răcire se toarnă în eprubetă amoniac concentrat. Aproximativ peste 24 ore se obţine un strat bine format de $Mg(OH)_2$ (1-a şi a 2-a eprubetă).

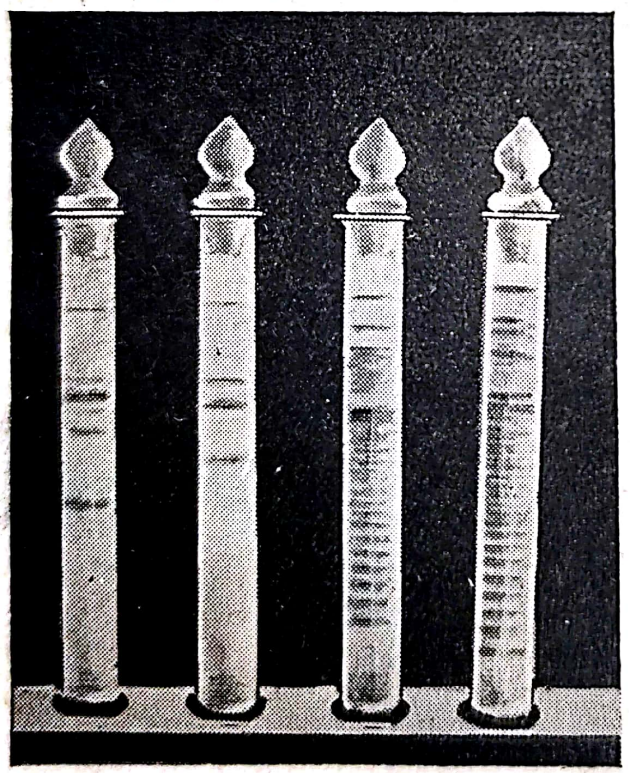


Fig. 156. — Inelele lui Liesegang în gelatină.

Prin reacţii corespunzătoare se pot obţine inele din iodură de plumb, aur, din cromat de cupru, oxid de cupru ş. a. într'un gel de acid silicic [1]).

Există multe teorii care explică acest fenomen. Prima explicaţie a fost dată de Wi. Ostwald [2]). Când azotatul de argint începe să difuzeze în gelul cu soluţia diluată de bicromat, se obţine o soluţie suprasaturată de bicromat de argint ($Ag_2Cr_2O_7$). Această soluţie umple gelatina până la nivelul **ab** (fig. 157), care depinde de viteza de difuziune şi de solubilitatea precipitatului (eprubeta I-a). Dar cum difuziunea azotatului de argint durează,

1) H. Holmes, J. Ann. Ch. Soc. 40, 1187 (1918).
2) Wi. Ostwald, Z. phys. Ch. 23, 365 (1897).

cantitatea de $Ag_2Cr_2O_7$ crește și în apropiere de limita superioară a gelului în eprubetă se separă un precipitat (eprubeta 2-a). Acest precipitat absoarbe întreaga cantitate de $Ag_2Cr_2O_7$, din care cauză gelatina de sub nivelul ab devine liberă de bicromat. Difuziunea continuând, azotatul de argint trece mai departe, trece de stratul c liber de bicromat și dă iarăși o soluție supra-saturată de $Ag_2Cr_2O_7$ (eprubeta 3-a). La o difuziune ulterioară a azotatului de argint, concentrația $Ag_2Cr_2O_7$ crește într'atât încât precipitatul se separă în formă de strat (eprubeta 4-a), de-desubtul căruia se formează din nou un strat liber de $Ag_2Cr_2O_7$ și de bicromat. Acest strat formează al doilea inel. In această ordine se formează toate celelalte straturi de precipitat sau inele. Totuși, studiul ulterior al inelelor lui Liesegang a arătat că fenomenul decurge mai complex. Wo. Ostwald[1]) a dat o explicație întrucâtva diferită a acestui fenomen, unde s'a luat în considerație următorul echilibru:

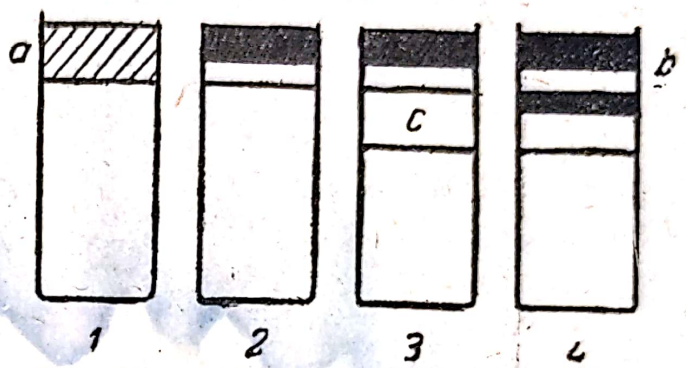


Fig. 157. — Schema formării inelelor lui Liesegang.

$$2AgNO_3 + K_2Cr_2O_7 \rightleftarrows Ag_2Cr_2O_7 + 2KNO_3$$

In fâșia de precipitat în care a avut loc reacția, lipsesc azotatul de argint și bicromatul de potasiu, dar în schimb există o mare cantitate de KNO_3 care difuzează mai departe, creează în stratul de după precipitat o concentrație excedentară de KNO_3 din care cauză reacția dela stânga la dreapta este imposibilă, adică este imposibilă formarea de precipitat. Pe măsură ce azotatul de argint și KNO_3 difuzează mai departe, concentrația KNO_3 scade într'atât, încât formarea de $Ag_2Cr_2O_7$ devine posibilă și se separă un strat de precipitat; apoi, datorită reacției care a avut loc, se acumulează din nou KNO_3 și din nou în stratul alăturat cu precipitat devine imposibilă reacția și se formează o zonă care nu conține precipitat de $Ag_2Cr_2O_7$, etc.

Fenomenului lui Liesegang i-au fost dedicate aproape 100 de lucrări și s'au propus nu mai puțin de 6 teorii. Experiențe interesante în această direcție au fost făcute de Dogadchin[2]); tot el a atras atenția asupra proceselor secundare ale acestui fenomen.

---

1) Wo. Ostwald, Zsigmondy, Festschrift K. Z. 36, 380 (1925).
2) B. Dogadchin K. Z. 40, 33 (1926); 45, 136 (1928).

Fenomenul lui Liesegang nu se produce numai în geluri, ci și în corpuri poroase, de ex. în gips. Primul care a observat acest fenomen a fost Egunov (1912). Fenomenul acesta se produce și în tuburi capilare și în general în spații capilare.

Prin inelele lui Liesegang se explică colorațiile ritmice și depunerile în țesuturile organismelor. Prin același fenomen se explică și colorația straturilor de agat.

In ultimul timp, Șemeachin [1]) a studiat fenomenul lui Liesegang și diferitele depuneri periodice în geluri, care au câteodată forme foarte complexe [2]).

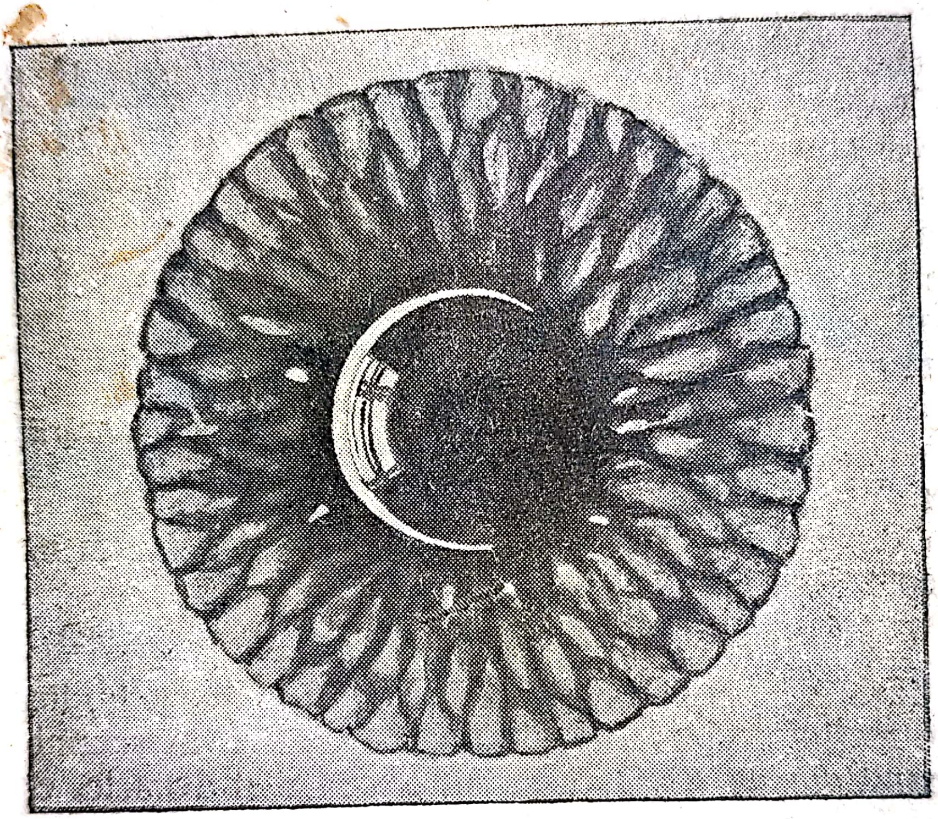


Fig. 158. — Rozetă luminoasă din ferocianură de argint pe gelatină după F. N. Șemeachin.

In fig. 158 este reprezentată o rozetă luminoasă din ferocianură de argint; ea se obține prin reacția între o picătură de soluție de azotat de argint și un strat de gelatină îmbibat cu ferocianură de potasiu.

---

1) F. M. Șemeachin, K. Z. 50; 58 (1930); 58, 325 (1932); F. M. Șemeachin și P. F. Mihalev. Procese fizico-chimice periodice, A.N. U.R.S.S. (1938).

2) M. S. Dunna și F. M. Șemeachin, K. Z. 47, 335 (1929); 48, 167 (1929).

54